

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Química**

**RADICALS LLIURES DEL CARBONI COM A MATERIALS ELECTRÒNICS  
PER LES SEVES PROPIETATS FÍSICOQUÍMIQUES**

ESTUDI I PREPARACIÓ DE DOS RADICALS LLIURES DE LA SÈRIE DEL TRIFENILMETIL



**Memòria i Annexos**

<b>Autor:</b>	Aida Puig Marfull
<b>Director:</b>	Lluís Julià Bargés
<b>Ponent:</b>	María Pilar Almajano Pablos
<b>Convocatòria:</b>	Maig 2018

## Resum

El desenvolupament de nous materials semiconductors basats en molècules orgàniques ha generat un gran interès en el camp de l'electrònica gràcies a l'ampli ventall d'aplicacions que aquests presenten; entre les quals destaquen els transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT), els díodes orgànics emissors de llum (OLED) i les cèl·lules solars orgàniques (OPV).

En aquest sentit, l'ús de molècules resultants de la combinació d'un grup donant d'electrons i un de receptor permet obtenir materials amb propietats magnètiques, òptiques i electroquímiques interessants. En aquest projecte es presenten dues molècules formades per l'addició de derivats del carbazole a les estructures dels radicals DTM i TTM, respectivament.

S'han sintetitzat els radicals lliures [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil i [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil i, fent ús de les tècniques de caracterització adequades, s'han analitzat les seves propietats fisicoquímiques.

Mitjançant espectroscòpia d'absorció UV-Vis i d'emissió de fluorescència, s'han estudiat les propietats òptiques i de transport de càrrega dels radicals, exhibint certa conductivitat i luminescència. L'anàlisi per ressonància paramagnètica electrònica ha confirmat el caràcter radicalari dels dos compostos i els estudis de voltamperometria cíclica han permès seguir els processos d'oxidació i reducció dels radicals i deduir així la seva reversibilitat i estabilitat.

Per les seves propietats, es pot concloure que els dos radicals lliures sintetitzats es postulen com a bons candidats per a actuar com a materials semiconductors en dispositius electrònics.

## Resumen

El desarrollo de nuevos materiales basados en moléculas orgánicas ha generado un gran interés en el campo de la electrónica gracias a la amplia variedad de aplicaciones que éstos presentan; entre las cuales destacan los transistores orgánicos de película fina (OTFT), los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y las celdas solares orgánicas (OPV).

En este sentido, el uso de moléculas resultantes de la combinación de un grupo dador de electrones y uno de receptor permite obtener materiales con propiedades magnéticas, ópticas y electroquímicas interesantes. En este proyecto, se presentan dos moléculas formadas por la adición de derivados del carbazol a las estructuras de los radicales DTM y TTM, respectivamente.

Se han sintetizado los radicales libres [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo y [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metilo y, haciendo uso de las técnicas de caracterización adecuadas, se han analizado sus propiedades fisicoquímicas.

Mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y de emisión de fluorescencia, se han estudiado las propiedades ópticas y de transporte de carga de los radicales, exhibiendo cierta conductividad y luminiscencia. El análisis por resonancia paramagnética electrónica ha confirmado el carácter radicalario de los dos compuestos y los estudios de voltamperometría cíclica han permitido seguir los procesos de oxidación y reducción de los radicales y deducir así su reversibilidad y estabilidad.

Por sus propiedades, se puede concluir que los dos radicales libres sintetizados se postulan como buenos candidatos para actuar como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.

## Abstract

The development of new materials based on organic molecules has created interest in the field of electronics thanks to the wide variety of applications they present; like organic thin film transistors (OTFT), organic light-emitting diodes (OLED) and organic photovoltaic (OPV).

In this way, the use of molecules resulting from the combination of an electron-donating and – accepting moiety allows to get materials with interesting magnetic, optical and electrochemical properties. In this project, two molecules formed by the addition of carbazole derivatives to the structure of the radicals DTM and TTM, respectively, are presented.

The free radicals [2,3,5,6-tetrachloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolyl)phenyl]-bis(2,3,5,6-tetrachlorophenyl)methyl and [2,6-dichloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolyl)phenyl]-bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl were synthesized and, using the proper characterization techniques, their physicochemical properties were analyzed.

Using UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence emission, the optical and charge transport properties of the radicals were studied, showing some conductivity and luminescence. The analysis by electronic paramagnetic resonance has confirmed the radical nature of the two components and the studies of cyclic voltamperometry lead to follow the oxidation and reduction processes and thus to deduce its reversibility and stability.

Due to their properties, it can be concluded that the two free radicals seem to be good candidates to act as semiconductor materials in electronic devices.

## Agraïments

Son moltes les persones i/o entitats que han fet possible el desenvolupament d'aquest projecte final de grau.

Especialment agraïda al Dr. Lluís Julià per acceptar-me i deixar-me formar part del seu grup de recerca a l'Institut de Química Avançada de Catalunya; per tots els coneixements transmesos, la dedicació, el suport i les facilitats mostrades per poder acabar amb èxit els meus estudis.

També a la professora María Pilar Almajano, per haver-me facilitat el contacte i haver-me donat l'oportunitat de realitzar el projecte a les instal·lacions del IQA-CSIC i per la seva col·laboració en tot moment.

Donar gràcies també al Dr. Lluís Fajari i a l'Alberto Vílchez pel registre i interpretació dels espectres EPR i l'Alba Cuadrado i el seu equip de la Universitat de Barcelona per l'ajuda i temps dedicat en els estudis dels espectres d'emissió de fluorescència i voltamperometria.

I per últim però no menys important, agrair a la meva família, Ricard i amics la paciència i suport mostrat en tot moment.

## Glossari

**$\mu$ :** moment magnètic

**A:** absorbància

**a:** constant d'acoblament hiperfina

**Ambipolar:** capacitat de transportar tant càrregues positives com negatives

**Amfòter:** que pot reaccionar indistintament amb un àcid o amb una base

**Ar:** argó

**B:** longitud de camí òptic (cm)

**BC:** banda de conducció

**B<sub>o</sub>:** camp magnètic

**BV:** banda de valència

**C <sub>$\alpha$ , b, o, p</sub>:** carboni alfa, pont, orto i para respectivament

**c:** concentració (mol L<sup>-1</sup>)

**Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:** carbonat de cesi

**Cz:** carbazole

**diNO<sub>2</sub>Cz:** 3,6-dinitro-9H-carbazole

**diNO<sub>2</sub>CzDTM:** radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil

**diNO<sub>2</sub>CzTTM:** radical [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil

**DMF:** N,N-dimetilformamida

**DMSO:** dimetilsulfòxid

**DPPH:** 2,2-difenil-1-picrilhidrazil

**DTM:** radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil

**EA:** energia d'activació

**E<sub>gap</sub>**: energia en la banda prohibida

**E<sub>onset</sub>**: potencial d'inici

**EPR**: ressonància paramagnètica electrònica

**ESI-HRMS**: espectrometria de masses d'alta resolució amb ionització per electrospray

**g**: factor de *Landé*

**h**: constant de *Planck*

**H-RMN**: ressonància magnètica nuclear de protó

**I**: intensitat transmesa

**I<sub>0</sub>**: intensitat incident

**IP**: potencial de ionització

**IR**: infraroig

**n**: índex de refracció

**OLED**: díode orgànic emissor de llum

**OPV**: cèl·lula solar orgànica

**OTFT**: transistor orgànic de pel·lícula fina

**S**: espín

**T**: transmitància

**TBAH**: hidròxid de tetrabutylamoni

**TLC**: cromatografia de capa fina

**TTM**: radical tris(2,3,6-triclorofenil)metil

**v**: freqüència d'ona

**VC**: voltamperometria cíclica

**αH-CzTTM**: [2,6-diclorofenil-4-(N-carbazolil)]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà

**$\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM**: (2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitrocarbazolil)fenil)-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà

**$\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM**: 2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà

**$\alpha$ H-DTM**: tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà

**$\alpha$ H-TTM**: tris(2,3,6-triclorofenil)metà

**$\beta$** : magnetó de Bohr

**$\Delta H_{pp}$** : amplada de màxim a màxim

**$\epsilon$** : coeficient d'absortivitat molar (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

**$\lambda$** : longitud d'ona

**$\Phi F$** : rendiment quàntic, relació entre els fotons emesos i els absorbits en una mostra



# Índex

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>4</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>5</b>
<b>ÍNDEX</b>	<b>8</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>11</b>
1.1. Abast del treball	12
1.2. Objectius del treball	13
<b>2. FONAMENT TEÒRIC</b>	<b>15</b>
2.1. Semiconductors orgànics	16
2.1.1. Radicals lliures de la sèrie del trifenilmetil	18
2.1.2. Carbazole i radicals adductes derivats	18
2.2. Dispositius electrònics orgànics	19
2.2.1. Transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT)	19
2.2.2. Díodes orgànics emissors de llum (OLED)	20
2.2.3. Cèl·lules solars orgàniques (OPV)	21
2.3. Caracterització dels semiconductors orgànics	22
2.3.1. Espectroscòpia d'absorció UV-Vis	22
2.3.2. Espectroscòpia d'emissió de fluorescència	23
2.3.3. Ressonància paramagnètica electrònica (EPR)	25
2.3.4. Voltamperometria cíclica	27
<b>3. PART EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
3.1. Síntesi del radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO <sub>2</sub> CzDTM)	30
3.1.1. Síntesi del 3,6-dinitro-9H-carbazole (diNO <sub>2</sub> Cz)	30
3.1.2. Síntesi del radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM)	32
3.1.3. Síntesis del [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà (αH-diNO <sub>2</sub> CzDTM)	33
3.1.4. Síntesi del radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO <sub>2</sub> CzDTM)	34

3.2.	Síntesi del radical [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO <sub>2</sub> CzTTM) .....	36
3.2.1.	Síntesi del [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)-metà (αH-diNO <sub>2</sub> CzTTM) .....	36
3.2.2.	Síntesi del radical [2,6-dicloro-4-3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO <sub>2</sub> CzTTM).....	37
<b>4.</b>	<b>RESULTATS I CARACTERITZACIÓ</b> .....	<b>40</b>
4.1.	Espectroscòpia d'absorció UV-Vis.....	41
4.1.1.	Caracterització per UV-Vis del radical diNO <sub>2</sub> CzDTM.....	41
4.1.2.	Caracterització per UV-Vis del radical diNO <sub>2</sub> CzTTM .....	44
4.2.	Espectroscòpia d'emissió de fluorescència .....	46
4.2.1.	Anàlisi de l'emissió de fluorescència del radical diNO <sub>2</sub> CzDTM.....	47
4.2.2.	Anàlisi de l'emissió de fluorescència del radical diNO <sub>2</sub> CzTTM .....	48
4.3.	Estudis de ressonància paramagnètica electrònica (EPR) .....	50
4.3.1.	Estudi de les propietats paramagnètiques del radical diNO <sub>2</sub> CzDTM .....	50
4.3.2.	Estudi de les propietats paramagnètiques del radical diNO <sub>2</sub> CzTTM .....	52
4.4.	Voltamperometria cíclica .....	54
4.4.1.	Propietats redox del radical diNO <sub>2</sub> CzDTM .....	54
4.4.2.	Propietats redox del radical diNO <sub>2</sub> CzTTM.....	56
<b>5.</b>	<b>SEGURETAT I MEDI AMBIENT</b> .....	<b>59</b>
5.1.	Mesures de seguretat .....	60
5.1.1.	Mesures bàsiques del laboratori.....	60
5.1.2.	Mesures associades als productes químics utilitzats.....	60
5.2.	Impacte mediambiental .....	62
5.2.1.	Gestió dels residus.....	62
<b>6.</b>	<b>AVALUACIÓ ECONÒMICA</b> .....	<b>64</b>
6.1.	Cost de material i reactius.....	65
6.2.	Cost d'equipament .....	67
6.3.	Cost energètic.....	68
6.4.	Cost de personal .....	69
6.5.	Cost total.....	69
<b>CONCLUSIONS</b> .....		<b>70</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....		<b>71</b>
<b>ANNEX A: ESPECTRES IR I H-RMN DELS RADICALS SINTETITZATS</b> .....		<b>75</b>
A1.	Síntesi del 3,6-dinitrocarbazole (diNO <sub>2</sub> Cz).....	75

A2.	Síntesi del radical DTM .....	76
A3.	Síntesi de l'αH-diNO <sub>2</sub> CzDTM .....	76
A4.	Síntesi del radical diNO <sub>2</sub> CzDTM .....	77
A5.	Síntesi de l'αH-diNO <sub>2</sub> CzTTM.....	78
A6.	Síntesi del radical diNO <sub>2</sub> CzTTM .....	78
<b>ANNEX B: PREVENCIÓ I SEGURETAT AL LABORATORI</b> .....		<b>79</b>
B1.	Pictogrames de perillositat.....	79
B2.	Frases de perill H .....	80
B3.	Frases de prevenció P .....	81

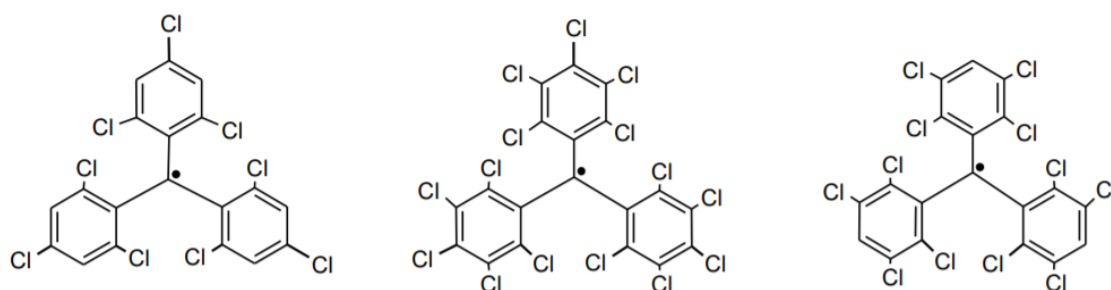
## **1. Introducció**

## 1.1. Abast del treball

El terme radical lliure, entès com aquella espècie química amb un o més electrons desaparellats, neix l'any 1900 de la mà de *Moses Gomberg*, quan descobreix el radical trifenilmetil [9]. Des d'aleshores s'han anat descobrint infinitat de radicals lliures i les seves propietats estant sent objecte de múltiples investigacions.

Els radicals lliures són espècies generalment inestables, de vida molt curta i amb un gran poder reactiu a causa de l'electró o electrons desaparellats; tendeixen a captar els electrons que els falta de molècules properes per així assolir la seva estabilitat. Existeixen, però, els anomenats radicals lliures estables que tal i com el seu nom indica són característics per la seva estabilitat i persistència en el temps.

L'any 1971, *Manuel Ballester* va publicar el descobriment d'una sèrie de radicals extraordinàriament estables basats en l'estructura del perclorotrifenilmetil (PTM) [2]. Aquests radicals tenen una vida mitja d'aproximadament 100 anys i són resistents a l'acció de molts àcids concentrats. L'alta estabilitat d'aquestes molècules es deu a l'impediment estèric que presenten; l'electró desaparellat queda bloquejat pels voluminosos àtoms de clor que l'envolten i per tant és incapaç de reaccionar amb altres espècies químiques. Recentment s'han descobert altres radicals lliures amb propietats i estructura similar al PTM; aquests són el tris(2,3,6-triclorofenil)metil (TTM) i el tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM).



**Figura 1.1.** Estructures dels radicals lliures TTM, PTM i DTM respectivament (Font: pròpia)

L'interès d'aquestes molècules rau en les seves propietats fisicoquímiques, magnètiques i luminescents, i fa que siguin objecte d'estudi com a materials potencialment utilitzables en dispositius electrònics.

Així sorgeix doncs, l'electrònica orgànica, que és una branca de l'electrònica que estudia els dispositius constituïts per polímers o petites molècules a base de carboni. Neix l'any 1977, quan el japonès *Hideki Shirakawa* i el seu equip van descobrir el primer polímer conductor, el poliacetilè [15]. Des de llavors, els materials orgànics conductors han sigut objecte de múltiples investigacions i han impulsat molt avenços tecnològics.

El desenvolupament de nous materials semiconductors basats en compostos orgànics representa una nova generació de molècules que es postulen a ser una alternativa a la tecnologia tradicional basada principalment en el silici. L'electrònica orgànica presenta múltiples avantatges sobre la tecnologia del silici, com el fàcil processament, el baix cost de producció, la gran àrea de cobertura i la flexibilitat. És per això que s'espera que poc a poc es vagi fent lloc en el camp de l'electrònica. Els dispositius més representatius on s'implementen els materials orgànics i en els quals s'està centrant l'atenció per al desenvolupament de nous són els transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT), els díodes orgànics emissors de llum (OLED) i les cèl·lules solars orgàniques (OPV).

Aquest projecte es centra en les estructures dels radicals TTM i DTM per així sintetitzar i estudiar dos radicals lliures estables caracteritzats per la incorporació de derivats del carbazole. La combinació del grup carbazolil i el radical TTM ha demostrat ser exitosa per obtenir materials amb propietats de transport ambipolar amb valors de mobilitat entre les més altes detectats en molècules de petites dimensions [4], i és també així en el cas del DTM [8].

## 1.2. Objectius del treball

L'objectiu principal d'aquest projecte és la preparació i caracterització de dos molècules orgàniques potencialment utilitzables com a materials semiconductors en dispositius electrònics.

Aquestes molècules estan formades per la incorporació del grup donant d'electrons 3,6-dinitro-9H-carbazole a la fracció receptora tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM) i tris(2,3,6-triclorofenil)metil (TTM) respectivament.

El cos del treball realitzat està dividit fonamentalment en tres parts; una primera part de recerca bibliogràfica, una segona de preparació i síntesi de les molècules objecte d'estudi, i finalment l'estudi i caracterització d'aquestes. També s'inclou un anàlisi mediambiental i de seguretat segons els productes utilitzats i una avaluació econòmica del projecte.

Així doncs, els objectius específics són:

- Realitzar una recerca bibliogràfica sobre els semiconductors orgànics i els aspectes que els caracteritzen.
- Revisar la bibliografia dels estudis relacionats amb la síntesi i caracterització de compostos derivats del carbazole i dels radicals DTM i TTM.
- Exposar els principis de l'electrònica orgànica i dels dispositius OTFT, OLED i OPV.

- Descriure les tècniques que permeten caracteritzar els radicals sintetitzats (espectroscòpia d'absorció UV-Vis, espectroscòpia d'emissió de fluorescència, ressonància paramagnètica electrònica i voltamperometria cíclica).
- Obtenir i sintetitzar els radicals lliures [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzDTM) i [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzTTM).
- Estudiar les bandes d'absorció dels radicals sintetitzats i l'efecte de diferents dissolvents mitjançant espectroscòpia d'absorció UV-Vis.
- Analitzar mitjançant espectroscòpia d'emissió de fluorescència les propietats òptiques i luminescents que presenten els radicals sintetitzats.
- Examinar les propietats magnètiques dels radicals a partir dels espectres obtinguts per ressonància paramagnètica electrònica.
- Estudiar els processos d'oxidació i reducció associats als radicals sintetitzats mitjançant voltamperometria cíclica.
- Definir la perillositat dels productes químics utilitzats, les mesures de seguretat que cal tenir en compte i l'impacte mediambiental que pot causar aquest projecte a partir dels residus que es generen.
- Avaluar econòmicament el projecte tenint en compte tots els costos associats.

## **2. Fonament teòric**

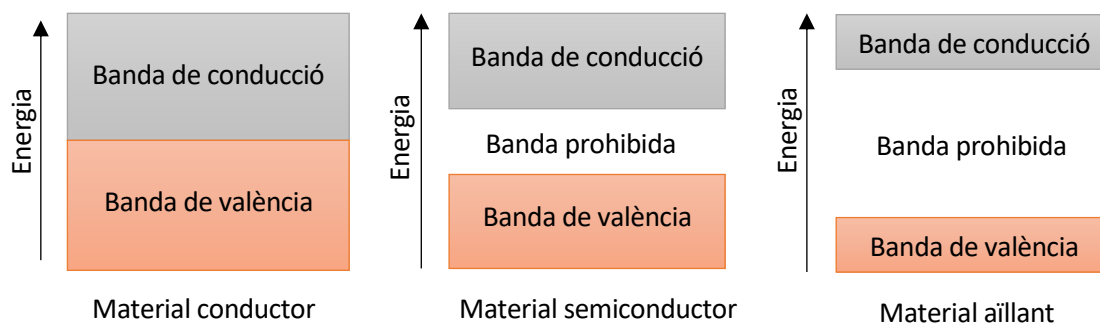


## 2.1. Semiconductors orgànics

Els materials són classificats en tres categories en funció de la seva conductivitat elèctrica; poden ser conductors, aïllants o bé semiconductors. La conductivitat es defineix com la capacitat d'un material o substància de permetre el pas de corrent elèctric. Aquesta magnitud presenta un rang molt ampli de valors ja que varia enormement entre conductors i aïllants; a més, depèn de l'estructura atòmica i molecular del material i també de la temperatura.

La teoria de bandes és bàsicament un esquema energètic que permet explicar la conducció de l'electricitat en els materials sòlids. Segons la mecànica quàntica, els nivells d'energia d'un electró en un àtom o molècula aïllats són discrets, és a dir, només són possibles certs valors d'energia que es representen per bandes. L'esquema d'energia consta de dues bandes; la banda de valència (BV) i la banda de conducció (BC). La banda de valència és aquella que està ocupada pels electrons de valència, és a dir, per aquells electrons que es troben a l'última capa o nivell energètic dels àtoms. La banda de conducció és la més energètica i està ocupada per electrons lliures, que són aquells que s'han separat dels seus àtoms i que es poden moure fàcilment i són els responsables de conduir el corrent elèctric. Entre la banda de valència i la banda de conducció existeix una zona anomenada banda prohibida o *band gap* (BG), que separa les dues bandes i en la qual no es possible trobar-hi electrons.

Tal i com s'observa en la Figura 2.1, els materials són classificats segons la teoria de bandes energètiques. En els materials conductors, la diferència d'energia entre la BV i la BC és gairebé zero, quedant solapades les dues bandes. A causa d'aquesta superposició els electrons es poden moure lliurement des de la banda de valència fins a la de conducció i contribuir així a la conductivitat elèctrica. En els materials aïllants, la diferència entre l'energia a la BV i la BC és molt elevada. A causa d'això, l'electró de valència necessita molta més energia per saltar a la banda de conducció (a vegades no es possible), donant lloc a una conducció insignificant. Els materials semiconductors es troben a mig camí entre els materials conductors, que presenten una mínima oposició al pas dels electrons, i els materials aïllants, que n'impedeixen el pas.



**Figura 2.1.** Tipus de materials des del punt de vista de la teoria de bandes (Font: pròpia)

En un semiconductor, per a que es produeixi el salt de la BV a la BC cal una aportació extra d'energia, que es pot aconseguir mitjançant excitació tèrmica o bé lluminosa. Quan els electrons són excitats des de la BV a la BC, aquests es converteixen en electrons lliures i en conseqüència s'originen forats carregats positivament a la BV, que també poden conduir l'electricitat.

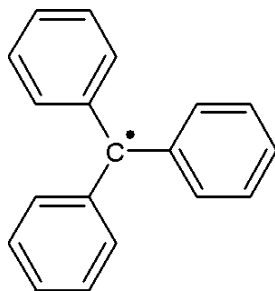
Els materials semiconductors més utilitzats són el silici i el germani. Rares vegades, però, s'utilitzen materials completament purs (semiconductors intrínsecs); s'hi solen introduir impureses a fi de controlar la seva conductivitat (semiconductors extrínsecs). Si s'introdueixen àtoms donants, el semiconductor s'anomena tipus n i posseeix més electrons lliures que afavoreixen la conductivitat. Pel contrari, si s'introdueixen àtoms receptors es té un semiconductor tipus p; augmenta la concentració de forats a causa de la manca d'electrons lliures i això també contribueix a la conductivitat. Totes les aplicacions dels semiconductors es basen en la combinació de semiconductors n i p.

En els darrers anys està sorgint interès per a desenvolupar semiconductors a partir de materials orgànics. Aquests, presenten importants avantatges respecte els semiconductors tradicionals però es necessari que compleixin certs requeriments perquè puguin actuar com a tal.

- Sistemes  $\pi$  conjugats. És important que els semiconductors orgànics estiguin fabricats a partir de molècules altament conjugades i riques en electrons  $\pi$ . Un sistema orgànic conjugat és aquell format per enllaços entre els carbonis simples i dobles alternats. Els enllaços simples són coneguts com enllaços  $\sigma$  i els dobles contenen un enllaç  $\sigma$  i un enllaç  $\pi$ . Els electrons  $\pi$  són més mòbils que els  $\sigma$ , i això fa que els electrons es deslocalitzin i es situïn de manera uniforme al voltant del compost donant lloc a una ràpida conducció. Aquest sistema atribueix a la molècula absorció i emissió de llum, generació de càrrega i transport [14].
- Valors baixos d'energia de la banda prohibida (BG). Per a que un material sigui semiconductor cal que tingui valors d'energia de la BG d'entre 1 i 2 eV. En conseqüència, potencials de ionització (IP) i d'energia d'activació (EA) adequats per a permetre la injecció de càrrega dels elèctrodes als materials orgànics.
- Puresa. És important que els materials tinguin una alta puresa, ja que les impureses poden dificultar el transport de càrregues.
- Estabilitat. Cal que siguin resistents a possibles degradacions pel contacte amb l'oxigen i la humitat de l'aire i que tinguin doncs un temps de vida llarg.
- Bona solubilitat. És important que siguin molècules solubles en dissolvents orgànics perquè puguin ser dipositades amb més facilitat sobre el substrat.

### 2.1.1. Radicals lliures de la sèrie del trifenilmetil

El radical trifenilmetil és el primer radical lliure sintetitzat i és característic per la seva estabilitat i persistència. Aquest radical està format per tres anells de benzè connectats a un carboni central amb hibridació  $sp^2$ , anomenat carboni  $\alpha$  i caracteritzat per la seva estabilitat tèrmica i química. Aquest radical, però, no pot ser aïllat degut a la tendència que presenta per dimeritzar-se en solucions desoxigenades. Des de llavors, múltiples investigadors i grups de recerca han centrat els seus esforços en aquest radical i els seus derivats.

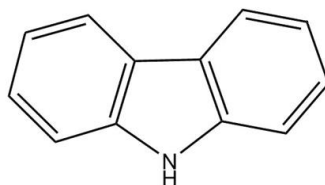


**Figura 2.2.** Radical trifenilmetil (Font: [www.wikiwand.com](http://www.wikiwand.com))

De l'afany de millorar aquest radical va sorgir el perclorofenilmetil, inert i molt més estable i on els sis grups cloro en posició orto que envolten el carboni central frenen la dimerització i són els responsables de l'alta estabilitat. Basant-se en l'estructura d'aquest radical, s'han desenvolupat nombrosos derivats policlorats del radical trifenilmetil, com és el cas del TTM i DTM, que presenten propietats electròniques, òptiques i magnètiques molt interessants per actuar com a materials semiconductors.

### 2.1.2. Carbazole i radicals adductes derivats

El carbazole ( $C_{12}H_9N$ ; 167.21 g/mol) (Figura 2.3) és un compost aromàtic heterocíclic. Té una estructura tricíclica que consisteix en dos anells de benzè col·locats als extrems d'un anell de pirrole. El carbazole té un sistema conjugat i interessants propietats òptiques i electròniques, com ara una forta fluorescència i una llarga fosforescència quan es troba exposat a llum ultraviolada.



**Figura 2.3.** Estructura del carbazole (Font: pròpia)

Un gran nombre de derivats del carbazole han estat sintetitzats i estudiats recentment com a part important dins del camp de l'electrònica orgànica. La incorporació d'aquest grup a la cadena principal dels radicals abans descrits TTM i DTM, fa que les propietats de fotoconductivitat i de transport de càrregues millorin [10].

L'anell de carbazole s'enllaça fàcilment a altres molècules mitjançant una unió covalent en les posicions aromàtiques dels anells benzènics. El dèbil caràcter nucleòfil del parell d'electrons no enllaçants en el nitrogen del carbazole, però, fa difícil la seva incorporació a través del nitrogen en sistemes aromàtics i es precisen condicions de reacció més severes.

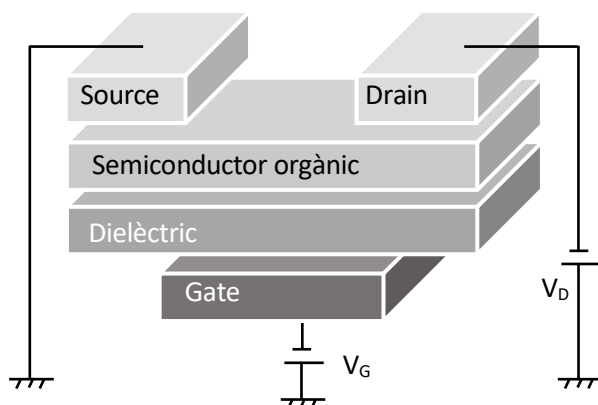
El present estudi es focalitza en la incorporació del grup donant d'electrons carbazolil a la fracció receptora dels radicals TTM i DTM, respectivament. A més, incorpora en les posicions 3 i 6 del carbazole el grup  $\text{NO}_2$  per així estudiar com afecta en les seves propietats.

## 2.2. Dispositius electrònics orgànics

L'aplicació més rellevant dels radicals lliures estables, i en general dels materials orgànics semiconductors, és en dispositius electrònics com transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT), els díodes orgànics emissors de llum (OLED) i les cèl·lules solars orgàniques (OPV).

### 2.2.1. Transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT)

Els transistors orgànics de pel·lícula fina (OTFT, de l'anglès *Organic Thin Film Transistors*) són uns dispositius de tres terminals (font o *source*, porta o *gate* i drenatge o *drain*), una capa dielèctrica aïllant i un semiconductor orgànic com a element actiu.



**Figura 2.4.** Estructura bàsica d'un OTFT (Font: pròpia)

La intensitat de corrent que passa a través del semiconductor orgànic, connectat als terminals *source* i *drain*, es controla mitjançant el *gate* o porta. Aquesta porta s'activa aplicant un voltatge  $V_G$ , que induïx un camp elèctric que flueix entre els elèctrodes a través del dielèctric on el semiconductor està dipositat, i causa la formació d'una capa d'acumulació de càrregues en la interfase. Part d'aquesta càrrega és mòbil, i es desplaça com a resposta del voltatge aplicat entre els elèctrodes *source* i *drain* ( $V_D$ ).

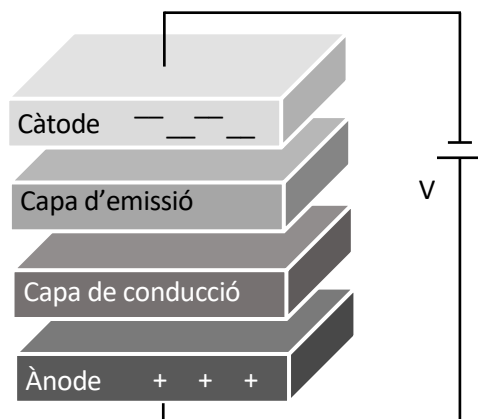
Si no s'aplica  $V_G$  l'aparell es troba en un estat off, sense funcionar, ja que idealment no hi ha transferència de càrrega. Contràriament, quan s'aplica una tensió  $V_G$ , les càrregues són induïdes i el transistor és troba operatiu.

Existeixen dos tipus de configuració dels dispositius OTFT: *top-contact* o contacte superior, on els elèctrodes *source* i *drain* es depositen sobre del material orgànic, i *bottom-contact* o contacte inferior on es dipositen entre el material dielèctric i el semiconductor orgànic.

Aquest tipus de transistors presenten significatius avantatges sobre els clàssics a base de silici, com ara un menor cost de fabricació, un menor pes i una certa flexibilitat. Entre les seves aplicacions es troben els dispositius electrònics d'un sol ús, el paper electrònic o bé les targetes d'identificació per radiofreqüència RFID.

### 2.2.2. Díodes orgànics emissors de llum (OLED)

Els díodes orgànics emissors de llum (OLED, de l'anglès *Organic Light-Emitting Diode*) són dispositius basats en fines capes electroluminescents de components orgànics (una capa d'emissió i una capa de conducció), situades entre dos elèctrodes (ànode i càtode), que reaccionen a determinats estímuls elèctrics, generant i emetent llum per si mateixos.



**Figura 2.5.** Estructura bàsica d'un OLED (Font: pròpia)

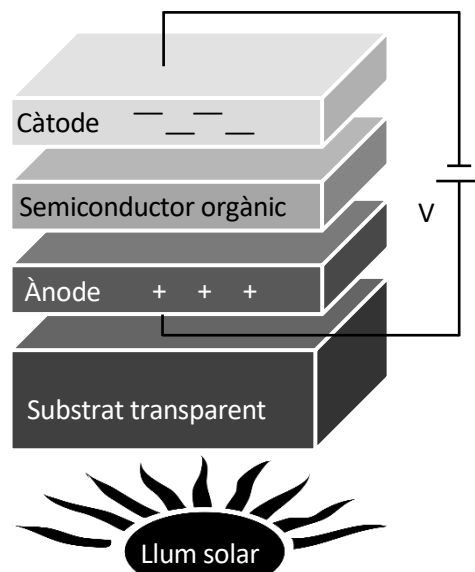
El principi bàsic de funcionament d'un OLED es basa en aplicar una tensió entre els elèctrodes i s'origina un corrent d'electrons que fluctua en el següent sentit: el càtode cedeix electrons a la capa d'emissió i, a la vegada, l'ànode n'atreu de la capa de conducció. D'aquesta manera, s'origina un excés d'electrons a la capa d'emissió i forats a la de conducció. Les forces electrostàtiques fan que els electrons i els forats s'atreugin mútuament i es recombinin. Aquesta unió provoca una emissió de fotons i fa que s'observi llum en un color determinat. El color de la llum depèn del tipus de molècula orgànica i la intensitat de la quantitat de corrent elèctric aplicada.

L'existència de múltiples estructures i materials orgànics que s'han pogut dissenyar i implementar, capaços de suportar i mantenir la capa electroluminescent, fa que actualment es puguin trobar moltes tecnologies OLED diferents. Un dels camps on més s'ha implementat fins ara aquesta tecnologia és en la il·luminació i en pantalles de dispositius com televisors o telèfons mòbils.

La utilització de la tecnologia OLED presenta certs avantatges respecte els LED actuals, com un menor cost, un major rang de colors, contrastos i brillantors, menor consum i certa flexibilitat. Ara bé, el curt temps de vida dels materials emprats degut a la ràpida degradació ha limitat el seu ús fins ara.

### 2.2.3. Cèl·lules solars orgàniques (OPV)

Les cèl·lules solars orgàniques (OPV, de l'anglès *Organic Photovoltaic*) són dispositius que converteixen la llum del sol en electricitat gràcies a l'efecte fotovoltaic. L'estructura més simple d'una OPV consta d'un semiconductor orgànic que actua com a capa activa entre dos elèctrodes metàl·lics, un ànode i un càtode, i d'un substrat transparent.



**Figura 2.6.** Estructura bàsica d'un OPV (Font: pròpia)

Quan una partícula de llum o fotó arriba a la superfície cristal·lina del dispositiu, que ha de ser el més transparent possible per a permetre l'entrada de la llum fins a la capa activa, aquest l'absorbeix i dóna lloc a la formació de l'excitó. Un excitó és una quasi-partícula en estat neutral que consisteix en un electró excitat i un forat deixat per l'electró.

A continuació, es produeix la dissociació de l'excitó en l'electró i el respectiu forat. Per a que això tingui lloc, cal que la diferència d'energia entre la banda de valència i la banda de conducció sigui el més petita possible (això és un dels majors problemes amb què es troben a l'utilitzar compostos orgànics en les cèl·lules solars, ja que la diferència d'energia entre les bandes en els materials orgànics sol ser gran, major a 2 eV [16]).

L'últim pas consisteix en desplaçar els electrons cap a un elèctrode mentre que els forats van cap a l'altre, generant un corrent elèctric. Això es produeix perquè es genera un gradient de potencial químic que depèn de les bandes de valència i de conducció, entre l'electró i el forat.

Tot i que les cèl·lules solars orgàniques són menys eficients (amb valors d'efectivitat que pràcticament no superen l'11%) i estables que les cèl·lules tradicionals, estan en fase d'investigació i desenvolupament i s'espera que aquesta tecnologia tingui un futur molt prometedor [13].

## 2.3. Caracterització dels semiconductors orgànics

Pels requeriments abans mencionats en els semiconductors orgànics, es fa necessari disposar de tècniques adequades que permetin caracteritzar els radicals sintetitzats i així poder determinar si són bons candidats a actuar com a tal.

### 2.3.1. Espectroscòpia d'absorció UV-Vis

Tots els àtoms o molècules tenen un nombre descrit de nivells d'energia. A temperatura ambient la majoria de les espècies es troben en el seu nivell d'energia més baix, anomenat estat fonamental. Quan una ona electromagnètica interacciona amb un àtom o molècula, l'energia d'aquesta ona pot ser absorbida si coincideix amb l'energia necessària per a provocar un salt del nivell fonamental a un nivell superior. Quan això passa, la molècula és excitada.

L'excitació originada per les radiacions visibles o ultraviolades promouen la transferència d'electrons des dels nivells més baixos d'energia a nivells superiors. Aquesta transició entre nivells d'energia s'anomena transició electrònica i el procés d'absorció associat és conegut com absorció electrònica.

Així doncs, l'espectroscòpia d'absorció UV-Vis es fonamenta en la capacitat de les molècules per absorbir les radiacions dins de l'espectre UV-Visible (longituds d'ona entre 100-800 nm). Tal i com s'ha dit, la radiació absorbida provoca l'excitació d'electrons a nivells d'energia superiors; és a dir, transicions electròniques entre els orbitals de la substància que poden ser quantificades.

En l'espectroscòpia d'absorció es mesura la quantitat de llum absorbida, o pel contrari transmesa, en funció de la longitud d'ona. La llei de Beer-Lambert (1) relaciona de forma lineal l'absorbància (A) o bé la transmissió (T), d'una substància a una certa longitud d'ona ( $\lambda$ ) amb la concentració d'espècies absorbents presents.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (1)$$

On A és l'absorbància; T la transmissió;  $I_0$  i I la intensitat incident i transmesa respectivament;  $\epsilon$  el coeficient d'absortivitat molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), característic de cada substància a cada longitud d'ona; b la longitud de camí òptic (cm) i c la concentració de la mostra ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

L'equip utilitzat en aquesta tècnica és l'espectrofotòmetre UV/Vis, que registra les longituds d'ona a les quals es quantifica i registra l'absorció. L'espectre es registra com l'absorbància (A) vs la longitud d'ona ( $\lambda$ ). Consta d'una font de llum que emet la radiació, d'un sistema monocromador que s'encarrega de separar i seleccionar la longitud d'ona a la qual es vol treballar, un compartiment on col·locar la cubeta que conté la mostra, un sistema detector de la radiació que ha travessat la mostra i sistemes d'amplificació, transformació i registre del senyal.

### 2.3.2. Espectroscòpia d'emissió de fluorescència

L'absorció de radiació electromagnètica per part d'una molècula provoca l'excitació d'un electró des d'un estat quàntic de menor energia a un de major energia. Una molècula, però, no pot romandre excitada durant gaire temps ja que es troba en una situació d'inestabilitat respecte el seu estat fonamental.

L'espectroscòpia d'emissió molecular es basa doncs en el fenomen de la luminescència, que consisteix en l'emissió de radiació lluminosa produïda per una molècula excitada quan retorna al seu estat fonamental, perdent l'excés d'energia en forma de fotons. En funció de l'origen de l'energia d'excitació existeixen diversos tipus de luminescència. Particularment, l'espectroscòpia d'emissió de fluorescència és característica per l'excitació de tipus electromagnètica i pel fet que l'emissió de llum cessa ràpidament una vegada retirada la font de radiació.

El diagrama de *Jablonski* (Figura 2.7) il·lustra els processos d'una molècula associats a la irradiació amb llum. S'observa que el fenomen de l'emissió requereix de menor energia (i longituds d'ona més grans) que l'absorció degut a la ràpida relaxació vibracional, conegut a com a desplaçament de *Stokes*.



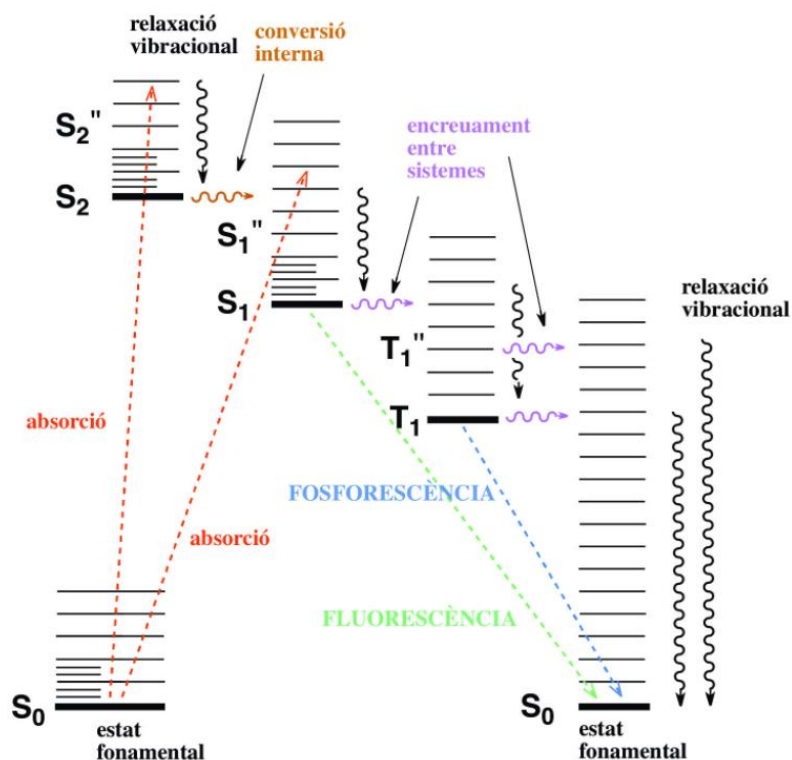


Figura 2.7. Diagrama de Jablonski (Font: <http://www.ub.edu/talq/es/node/140>)

Les molècules que contenen grups aromàtics o bé enllaços  $\pi$  són les que solen presentar millors espectres d'emissió. Les propietats d'emissió d'un compost es poden veure alterades quan aquest es troba envoltat d'un material de diferent composició, com per exemple d'un dissolvent, donant lloc a processos de desactivació (*quenching*) o d'amplificació de l'emissió.

El rendiment quàntic  $\phi_F$  és un paràmetre que mesura d'eficàcia de la fluorescència. Prens valors entre el 0 i l'1 i és la relació entre els fotons emesos i els absorbits. Es pot determinar respecte el rendiment quàntic d'un patró de referència conegut segons l'equació:

$$\Phi_{f(x)} = \Phi_{f(r)} \frac{A_r n_x^2 D_x}{A_x n_r^2 D_r} \quad (2)$$

On A és l'absorbància de la solució, n és l'índex de refracció del solvent, D és l'àrea integrada sota l'espectre d'emissió i x i r es refereixen a la mostra i a la referència respectivament. El compost de referència ha d'absorbir i emetre a longituds d'ona similars a les del compost a estudiar [5].

### 2.3.3. Ressonància paramagnètica electrònica (EPR)

La ressonància paramagnètica electrònica (EPR, de l'anglès *Electron Paramagnetic Resonance*) és una tècnica espectroscòpica que permet obtenir informació sobre l'estructura i la dinàmica de sistemes paramagnètics. Els radicals lliures, espècies amb un o més electrons desaparellats, són sistemes paramagnètics i, per tant, aquesta tècnica en permet la detecció i caracterització.

L'espectroscòpia EPR consisteix en la mesura de l'absorció d'energia produïda per radiacions de microones en presència d'un camp magnètic fort.

El moment magnètic d'un electró,  $\mu$ , ve donat per la següent expressió:

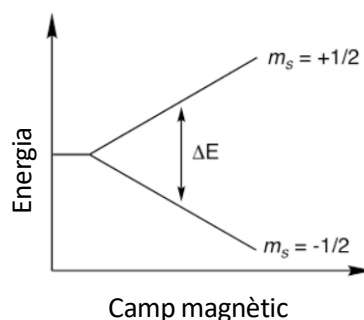
$$\mu = g\beta S \quad (3)$$

On  $g$  és una constant adimensional anomenada factor de *Landé* ( $g = 2.0023$  per l'electró lliure),  $\beta$  és una constant anomenada magnetó de *Bohr* i  $S$  és l'espín de l'electró.

Cada electró té un moment magnètic i un nombre quàntic d'espín  $S = \frac{1}{2}$ , amb els corresponents components magnètics  $m_s = +\frac{1}{2}$  i  $m_s = -\frac{1}{2}$ . En absència de camp magnètic, l'energia dels dos estats és equivalent. Ara bé, quan s'aplica un determinat camp magnètic  $B_0$ , el moment magnètic de l'electró s'alinea paral·lelament ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) o antiparal·lel ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) al camp magnètic. Cada alineació té una energia específica a causa de l'efecte *Zeeman*.

$$E = m_s g \beta B_0 \quad (4)$$

Per tant, la separació entre els dos estats possibles d'un electró lliure desaparellat és  $\Delta E = g\beta B_0$ . Tal i com s'observa en la Figura 2.8, la divisió dels nivells d'energia és directament proporcional a la força del camp magnètic que s'aplica.



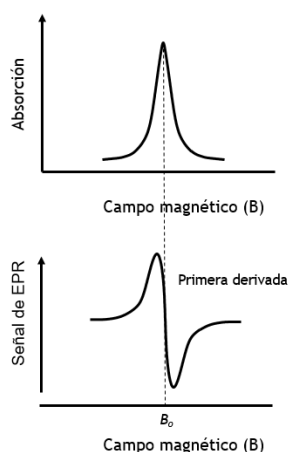
**Figura 2.8.** Desdoblament dels nivells d'energia (Font: pròpia)

Un electró desaparellat pot moure's entre els dos nivells d'energia absorbint o emetent un fotó d'energia  $E = h\nu$  (on  $h$  és la constant de *Planck* i  $\nu$  la freqüència d'ona), de manera que es compleixi la condició de ressonància  $h\nu = \Delta E$ . Això condueix a l'equació fonamental de l'espectroscòpia EPR:

$$h\nu = g\beta B_0 \quad (5)$$

Aquesta equació fa que sigui possible una gran combinació de valors de freqüència i camp magnètic, però generalment les mesures mitjançant EPR es realitzen amb microones entre 9 i 10 GHz i amb camps magnètics al voltant de 0.35 T.

L'espectroscòpia EPR es basa en mantenir la radiació electromagnètica fixa dins de les microones i anar variant la força del camp magnètic fins aconseguir la condició de ressonància. Quan això passa, es produeix una absorció de la radiació que pot ser observada i enregistrada. L'espectre EPR, però, mostra normalment la primera derivada de l'espectre d'absorció:



**Figura 2.9.** Espectre EPR (Font: <http://fqb.fcien.edu.uy/>)

De l'espectre de la primera derivada en podem extreure la següent informació:

- Factor  $g$

Aquest factor adimensional, característic de cada espècie radical, aporta informació sobre l'estructura electrònica del centre paramagnètic. Tot i ser 2.0023 el valor teòric de  $g$  per a l'electró lliure, aquest es veu alterat per l'entorn de l'electró.

- Estructura hiperfina

A més del camp magnètic aplicat, els electrons desaparellats són també sensibles al seu entorn i als nuclis que s'hi troben propers. Així doncs, l'estructura hiperfina és el resultat d'aquesta interacció entre l'electró desaparellat i els diversos nuclis propers de la molècula.

Tot i que els moments magnètics d'aquests nuclis propers són molt petits cal tenir-los en compte, ja que la distància entre els nuclis i l'electró desaparellat també és extremadament petita. El nombre de transicions entre nivells degudes a l'acoblament de l'electró amb  $n$  nuclis magnèticament equivalents és  $2nS + 1$ .

- Ample de banda

L'ample de banda d'un senyal EPR és la diferència de camp  $\Delta B$  entre el mínim i el màxim de la primera derivada. És conseqüència dels processos de relaxació que experimenta l'espín després de l'absorció.

Un espectròmetre EPR consta bàsicament de cinc unitats funcionals; un electroimant, un generador de microones, un pont guia de microones, l'electrònica de procés i registre del senyal i els dispositius per a mesurar a diferents temperatures. El funcionament general es basa en que la radiació de microones emesa pel generador, es transmesa al porta-mostres, que es troba en un camp magnètic homogeni, mitjanant el pont guia de microones. La radiació absorbida per ressonància es detectada i, després de ser amplificada, es enviada a un oscil·loscopi o registrador gràfic on s'obté l'espectre.

#### 2.3.4. Voltamperometria cíclica

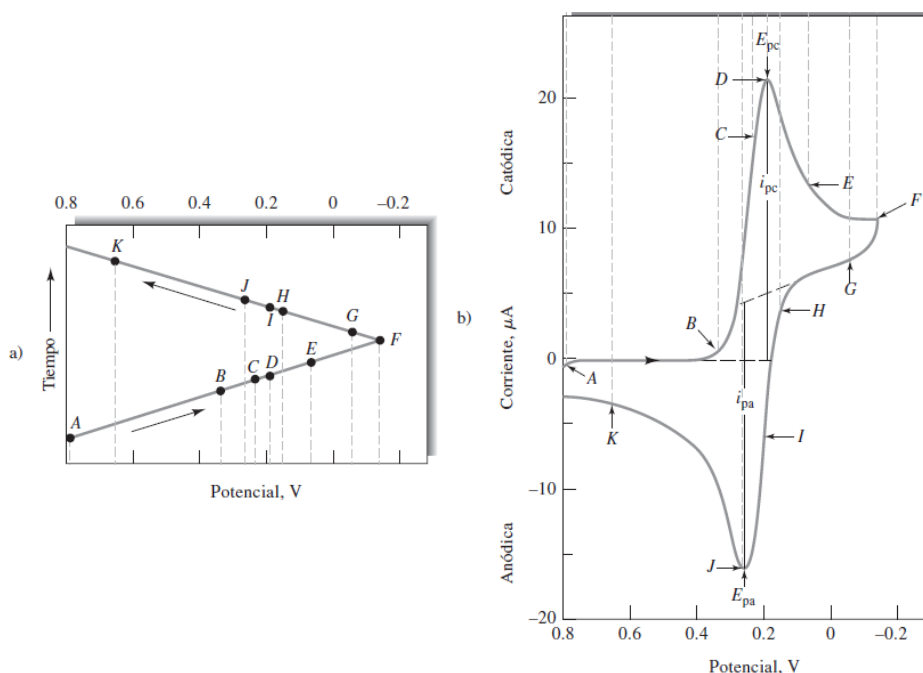
La voltamperometria cíclica (VC) és la tècnica electroquímica més utilitzada i més versàtil per l'estudi d'espècies electroactives; aporta informació sobre el comportament redox d'una espècie en solució i sobre la reversibilitat o irreversibilitat d'una reacció, així com sobre la determinació de paràmetres termodinàmics (IP i EA), entre d'altres.

La instrumentació bàsica d'un sistema VC consta d'una cel·la electrolítica, un potenciostat, un convertidor de voltatge a corrent i un sistema d'adquisició de dades. La cel·la consta de tres elèctrodes; un elèctrode de treball, un contra elèctrode i un elèctrode de referència, i de la solució electrolítica que proporciona ions als elèctrodes durant l'oxidació i la reducció. El potencial de l'elèctrode de treball varia linealment amb el temps mentre que l'elèctrode de referència manté un potencial constant, i el contra elèctrode s'encarrega de transmetre l'electricitat des de la font de senyal fins a l'elèctrode de treball.

En aquesta tècnica es monitora la relació entre la intensitat de corrent i la diferència de potencial durant els processos electroquímics. Aquesta variació de potencial està provocada per una senyal de tipus triangular, tal i com s'observa en la Figura 2.10 a).

Si es representa el corrent registrat en funció del potencial aplicat s'obté un voltamperograma cíclic (Figura 2.10 b)). Després d'aplicar una rampa de potencial lineal entre els temps  $t_0$  (A) i  $t_1$  (F), la rampa s'inverteix per a tornar el potencial al valor inicial en el temps  $t_2$  (K). El cicle es pot repetir diverses vegades.

La porció inicial del voltamperograma cíclic de la figura mostra una ona catòdica, amb el corresponent pic catòdic (D). Després de  $t_1$  (F), el potencial s'inverteix i el producte reduït s'oxida, amb la qual cosa es genera l'ona anòdica.



**Figura 2.10.** a) Canvi lineal del potencial en funció del temps. b) Voltamperograma cíclic (Font: Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Stanley R. Crouch. 2008. Principios de Análisis Instrumental. 6th ed. Cengage Learning.)

En un procés reversible, els corrents de pic anòdic ( $i_{pa}$ ) i de pic catòdic ( $i_{pc}$ ) tenen la mateixa magnitud, i es compleix que

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2,22RT}{nF} = \frac{57,0}{n} (mv) \quad (a \ 25^{\circ}C) \quad (6)$$

on  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$  són els potencials en els quals s'observen els corrents de pic anòdic i de pic catòdic i  $n$  és el nombre d'electrons implicats en la reacció. Un altre paràmetre d'interès és el potencial de semion a  $E_{1/2}$ , es troba a mig camí entre els potencials dels dos pics i és la semisuma de  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$ .

A partir del valor d' $E_{onset}$  del pic anòdic observat en l'oxidació i del valor d' $E_{onset}$  del pic catòdic observat en la reducció, i tenint en compte el nivell d'energia de referència del ferrocè, es poden calcular els valors d'IP i EA mitjançant la següent fórmula:

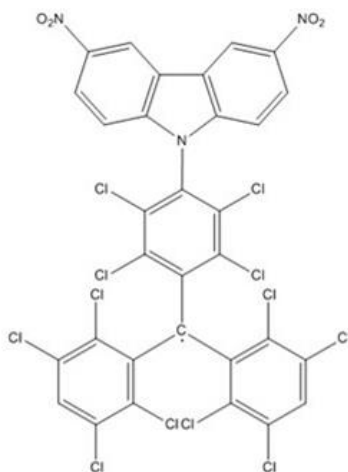
$$IP, EA = E_{onset \ vs \ Fc^{+}/Fc} + 5.39 (eV) \quad (7)$$

El valor de la banda prohibida ( $E_{gap}$ ) es pot calcular a partir de la diferència entre els valors d'IP i EA:

$$E_{gap} = IP - EA (eV) \quad (8)$$

### **3. Part experimental**

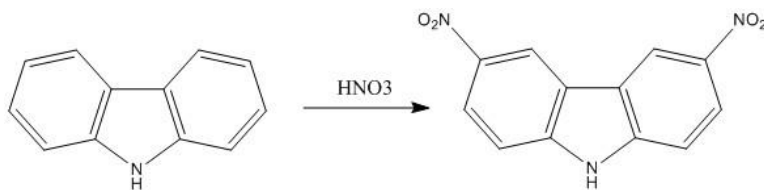
### 3.1. Síntesi del radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzDTM)



**Figura 3.1.** Radical diNO<sub>2</sub>CzDTM (Font: pròpia)

Per a obtenir el radical diNO<sub>2</sub>CzDTM es parteix de la reacció de nitració del carbazole (Cz), per tal d'introduir el grup NO<sub>2</sub> a les posicions 3 i 6 i obtenir el 3,6-dinitro-9H-carbazole (diNO<sub>2</sub>Cz). A continuació, es radicalitza el tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà ( $\alpha$ H-DTM) per a obtenir el radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM). Seguidament es duu a terme la reacció d'acoblament entre el DTM i el diNO<sub>2</sub>CzDTM per a obtenir el (2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitrocarbazolil)fenil)-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM), i finalment es radicalitza per a obtenir el radical desitjat. (Al final d'aquest capítol es mostra un esquema de la síntesi).

#### 3.1.1. Síntesi del 3,6-dinitro-9H-carbazole (diNO<sub>2</sub>Cz)

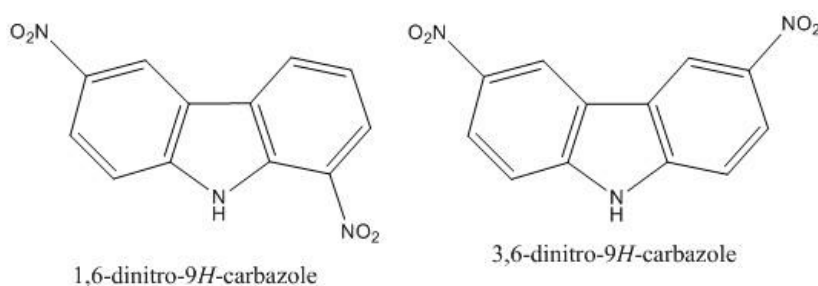


**Figura 3.2.** Síntesi del 3,6-dinitro-9H-carbazole a partir de carbazole (Font: pròpia)

Es prepara una mescla de carbazole (Cz) (5.01 g, 29.96 mmol) i 1,2-dicloroetà (100 mL). S'homogeneïtza i es porta a 10°C. A continuació s'afegeix gota a gota una solució 1:1 d'àcid nítric fumant (7.3 mL) i 1,2-dicloroetà (7.3 mL). S'escalfa a 45°C i es deixa reaccionar durant 3.5 hores. Passat aquest temps, es deixa reposar i es filtra.

S'obté un precipitat groc que es deixa assecar (6.58 g). Es realitza una TLC (sílica gel; cloroform) i s'observen dues taques, fet que indica la presència d'almenys dos compostos. Es realitza una separació en columna (sílica gel; cloroform) a fi d'obtenir el compost d'interès.

De la separació en columna s'obtenen dues fraccions de líquid ben diferenciades, que s'analitzen mitjançant espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN). A fi d'identificar-les, es realitza una predicció dels espectres H-RMN de l'1,6-dinitrocarazole i del 3,6-dinitro-9H-carbazole amb el programa informàtic ChemDraw i es compara amb els obtinguts. S'observa que la nitració del carbazole ha donat lloc a l'1,6-dinitrocarbazole i al 3,6-dinitrocarbazole.



**Figura 3.3.** Estructures de l'1,6-dinitrocarbazole i del 3,6-dinitrocarbazole, respectivament (Font: pròpia)

S'obté així el producte desitjat, el 3,6-dinitro-9H-carbazole ( $\text{diNO}_2\text{Cz}$ ) (1.21 g; 4.70 mmol; 15.69%), que s'identifica també mitjançant IR.

H-RMN<sup>1</sup> (400 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm) 12.67 (s, 1H), 9.47 (d, 2H), 8.36 (dd, 2H) i 7.74 (d, 2H).

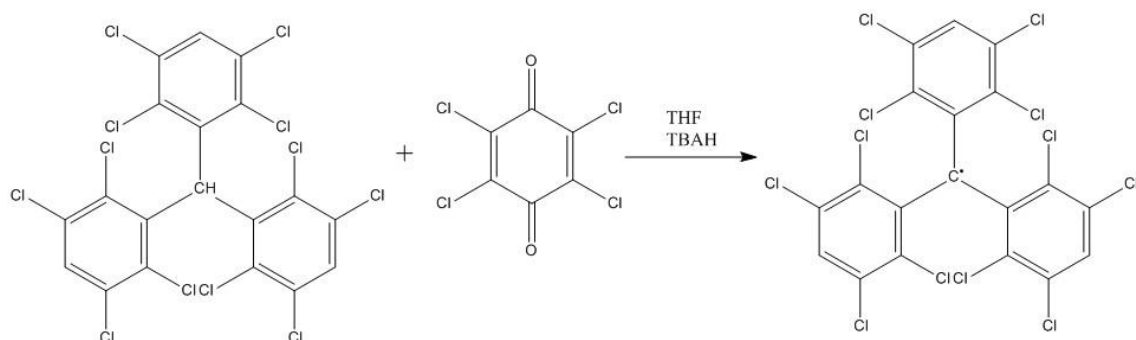
IR<sup>2</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3376 (m), 3114 (d), 1610 (m), 1582 (d), 1531 (d), 1507 (f), 1475 (f), 1330 (f), 1297 (f), 1240 (f), 1213 (m), 1192 (m), 1128 (d), 1101 (f), 1072 (m), 1017 (d), 893 (m), 872 (d), 849 (d), 815 (f), 784 (d), 751 (m), 720 (f), 692 (d), 663 (m), 634 (d), 598 (m), 567 (d) i 544 (d).

<sup>1</sup> Els espectres H-RMN han estat registrats a l'IQAC-CSIC en un espectròmetre Varian VNMRS 400 MHz RMN. La multiplicitat dels pics s'expressa amb les abreviatures: (s) singlet, (d) doblet, (t) triplet, (dd) doble doblet, etc.

<sup>2</sup> Els espectres IR han estat registrats a l'IQAC-CSIC en un espectrofotòmetre FTIR Avatar 360 amb correcció ATR (Reflexió total atenuada). La intensitat dels pics s'expressa amb les abreviatures: (f) forta, (m) mitjana i (d) dèbil.



### 3.1.2. Síntesi del radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM)

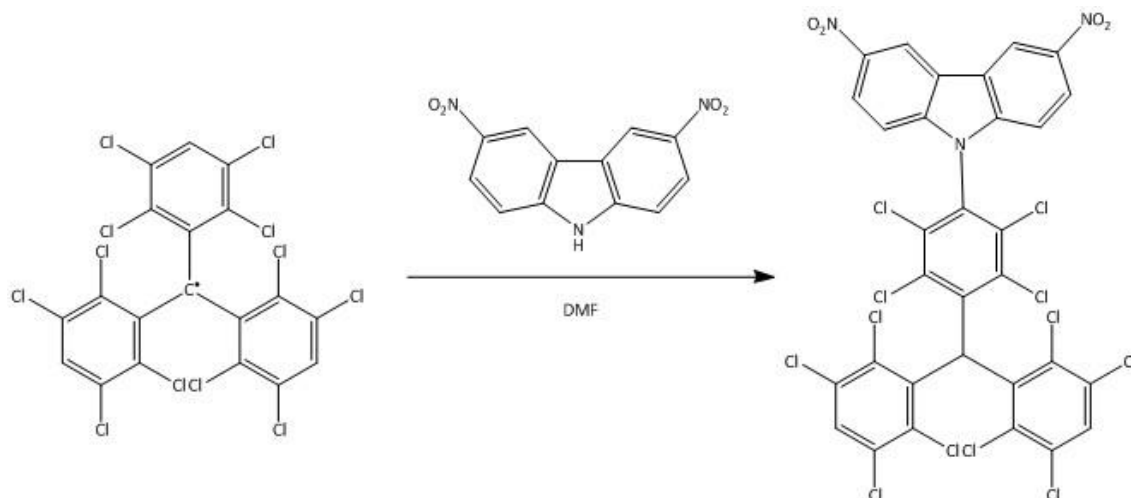


**Figura 3.4.** Síntesi del radical DTM a partir d' $\alpha$ H-DTM (Font: pròpia)

Es prepara un mescla de tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà ( $\alpha$ H-DTM) (3.00 g; 4.56 mmol) en THF (40 mL) i s'agita en atmosfera d'Ar durant 15 minuts. S'afegeix (1.5M) (3.95 mL; 5.93 mmol) i es deixa sota agitació i atmosfera d'Ar durant 4 hores. S'afegeix p-cloranil (1.57 g; 6.38 mmol) i es deixa reaccionar 30 minuts. La mescla s'aboca sobre un excés d'aigua àcida (630 mL H<sub>2</sub>O i 42 mL HCl), es deixa reposar i es filtra. S'obté un precipitat morat, que es deixa assecar a l'estufa. Es realitza una TLC (sílica gel; hexà) i s'observen impureses. Es realitza una separació en columna (sílica gel; hexà) per tal de purificar el producte. El producte obtingut, identificat mitjançant IR, és el radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (DTM) (1.02 g; 1.55 mmol; 33.99%).

IR (cm<sup>-1</sup>): 1537 (d), 1373 (f), 1350 (m), 1244 (m), 1198 (d), 1164 (f), 1007 (m), 867 (m), 859 (f), 733 (f), 701 (f), 689 (m), 647 (m), 604 (m) i 561 (d).

### 3.1.3. Síntesi del [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM)



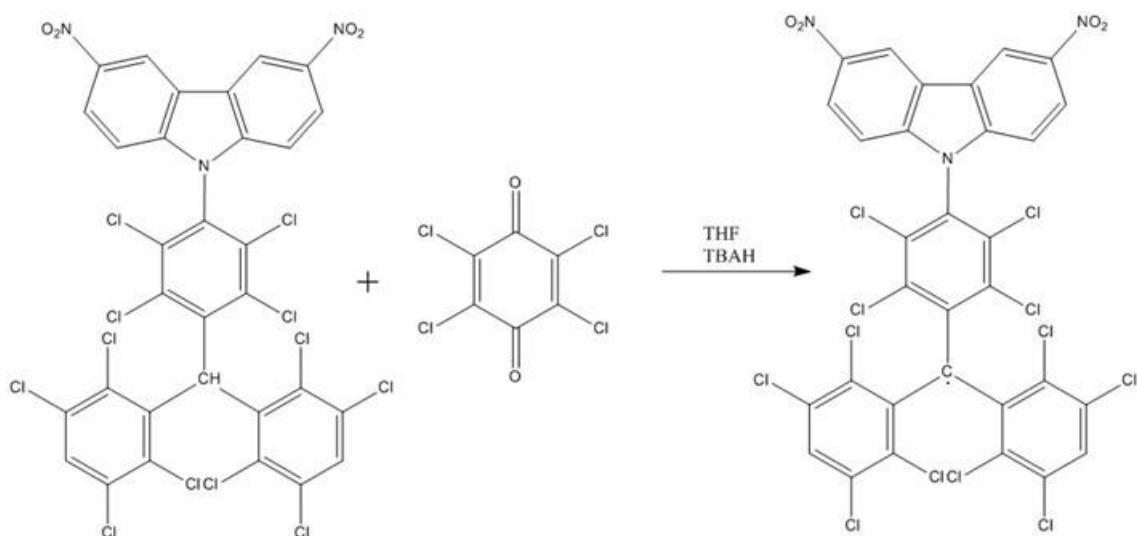
**Figura 3.5.** Síntesi de l' $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM a partir de DTM i diNO<sub>2</sub>Cz (Font: pròpia)

Es prepara una mescla diNO<sub>2</sub>Cz (289.53 mg; 1.13 mmol), DTM (500 mg; 0.76 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (393.74 mg; 1.21 mmol) i DMF (20 mL) i s'agita en reflux (160 °C) durant 3 hores, en atmosfera d'Ar i a la foscor. La mescla resultant s'aboca sobre un excés d'aigua àcida (300 mL H<sub>2</sub>O i 20 mL HCl), es deixa reposar i es filtra. El sòlid obtingut es deixa assecat a l'estufa. Es realitza una TLC (sílica gel; hexà/cloroform) i s'observen impureses. Es realitza separació en columna (sílica gel; hexà/cloroform). El producte obtingut, identificat mitjançant H-RMN i IR, és el (2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitrocarbazolil)fenil)-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM) (405.59 mg; 0.44 mmol; 57.89%).

H-RMN (400 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm) 9.70 (d, 2H), 8.50 (dd, 2H), 8.3 (d, 2H), 7.55 (d, 1H), 7.45 (d, 1H) i 7.10 (s, 1H).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3399 (d), 3344 (d), 3093 (d), 2922 (d), 2852 (d), 2361 (d), 1608 (d), 1584, 1520 (f), 1475 (f), 1398 (d), 1372 (d), 1335 (f), 1311 (f), 1290 (f), 1231 (f), 1191 (d), 1166 (m), 1126 (d), 1101 (f), 1070 (d), 1021 (d), 893 (m), 865 (d), 848 (m), 827 (d), 815 (m), 797 (m), 784 (d), 749 (f), 720 (d), 707 (f), 691 (m), 653 (f), 609 (d), 589 (d) i 554 (d).

### 3.1.4. Síntesi del radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzDTM)



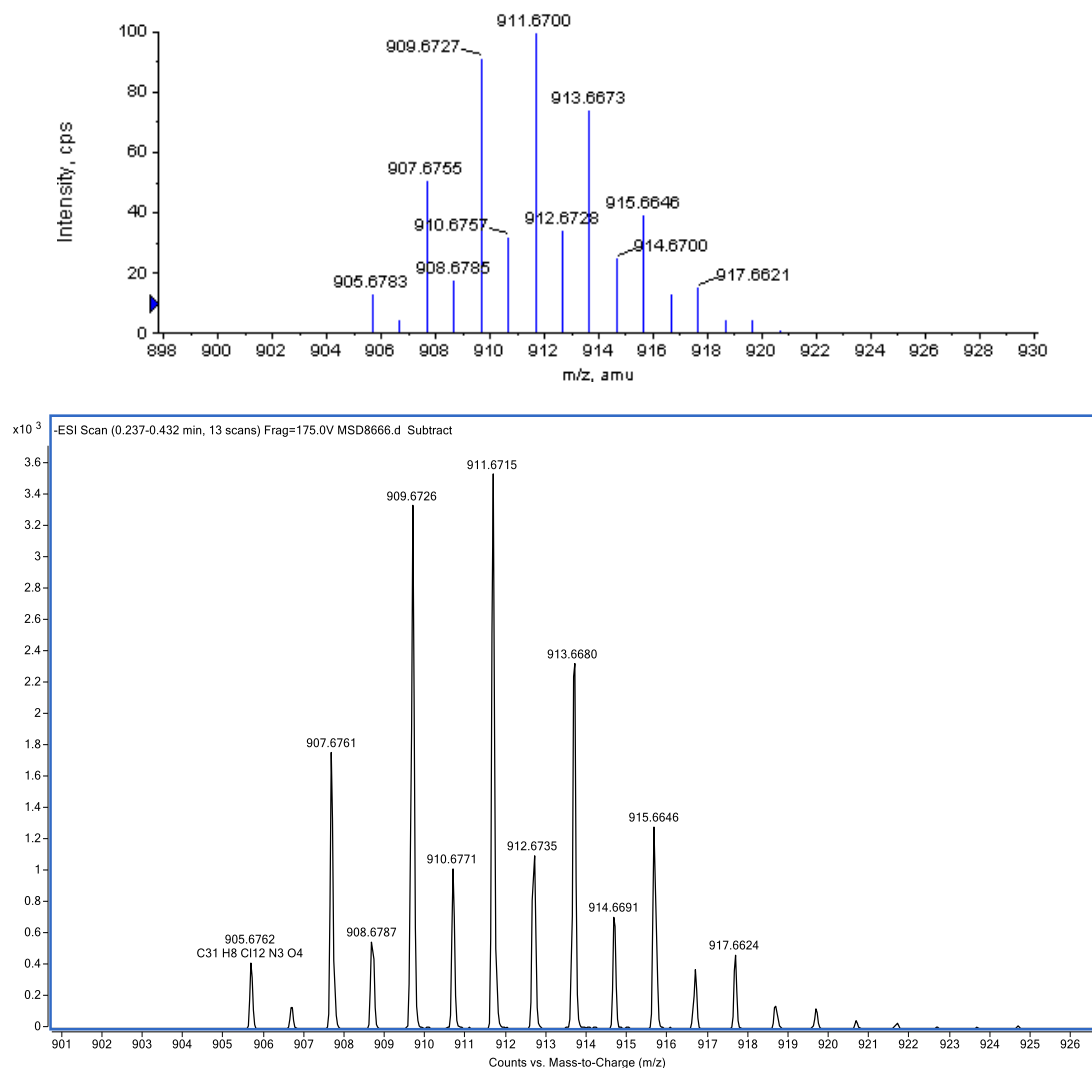
**Figura 3.6.** Síntesi del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM a partir de  $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM (Font: pròpia)

Es prepara una mescla de  $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzDTM (405.59 mg; 0.44 mmol) en THF (20 mL) i s'agita en atmosfera d'Ar durant 15 minuts. S'afegeix TBAH (1.5M) (0,46 mL; 0.69 mmol) i es deixa sota agitació i atmosfera d'Ar durant 4 hores. S'afegeix p-cloranil (155 mg; 0.63 mmol) i es deixa reaccionar 30 minuts. La mescla es deixa reposar i es filtra. S'obté un precipitat morat i fi, que es deixa assecar a l'estufa. Es realitza una TLC (sílica gel; hexà/cloroform 1:1) i s'observen impureses, la més important del p-cloranil.

Es realitza una separació en columna (sílica gel; hexà/cloroform 1:1) per tal de purificar el producte. El producte obtingut, identificat mitjançant IR i ESI-HRMS, és el radical [2,3,5,6-tetracloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzDTM) (306.54 mg; 0.34 mmol; 77.27 %).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3094 (d), 2923 (d), 2852 (d), 1607 (d), 1519 (f), 1475 (m), 1456 (d), 1378 (m), 1335 (f), 1289 (f), 1247 (d), 1223 (m), 1166 (m), 1129 (d), 1104 (m), 1014 (m), 987 (d), 917 (m), 867 (m), 849 (m), 818 (m), 789 (m), 768 (m), 751 (f), 738 (f), 722 (f), 704 (f), 692 (f), 674 (d), 667 i 650 (f).

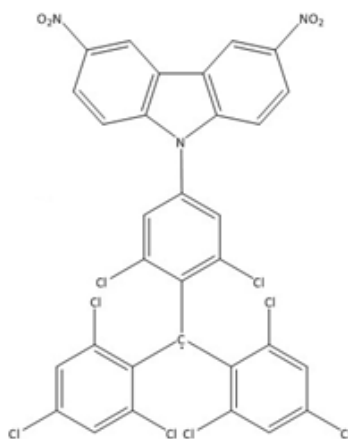
ESI-HRMS<sup>3</sup>: calculada per  $C_{31}H_8Cl_{12}N_3O_4$  905.6783 (massa teòrica); trobat (m/z) 905.6762 [M-H]<sup>-</sup>. (Error -0.82 ppm).



**Figura 3.7.** Espectres ESI-HRMS per al diNO<sub>2</sub>CzDTM. S'observa la distribució isotòpica del clor. A dalt, l'espectre teòric, i a sota, l'experimental. S'ha pres com a referència el valor del primer pic, corresponent a la distribució monoisotòpica del Cl (Font: pròpia)

<sup>3</sup> Els espectres de masses han estat registrats a la Unitat d'Espectrometria de Masses de Caracterització Molecular de la Universitat de Barcelona (UB).

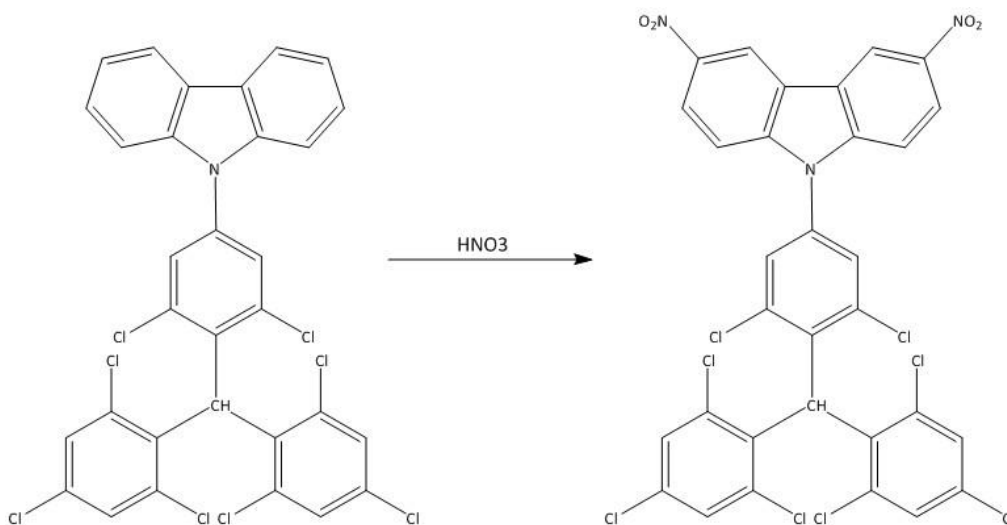
### 3.2. Síntesi del radical [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzTTM)



**Figura 3.8.** Radical diNO<sub>2</sub>CzTTM (Font: pròpia)

Per a obtenir el radical diNO<sub>2</sub>CzTTM es realitza la nitració del [2,6-diclorofenil-4-(N-carbazolil)]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà ( $\alpha$ H-CzTTM) per tal d'introduir el grup NO<sub>2</sub> a les posicions 3 i 6 del carbazole i obtenir així el 2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM). Finalment es radicalitza l' $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM per obtenir el radical desitjat. (Al final d'aquest capítol es mostra un esquema de la síntesi).

#### 3.2.1. Síntesi del [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)-metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM)



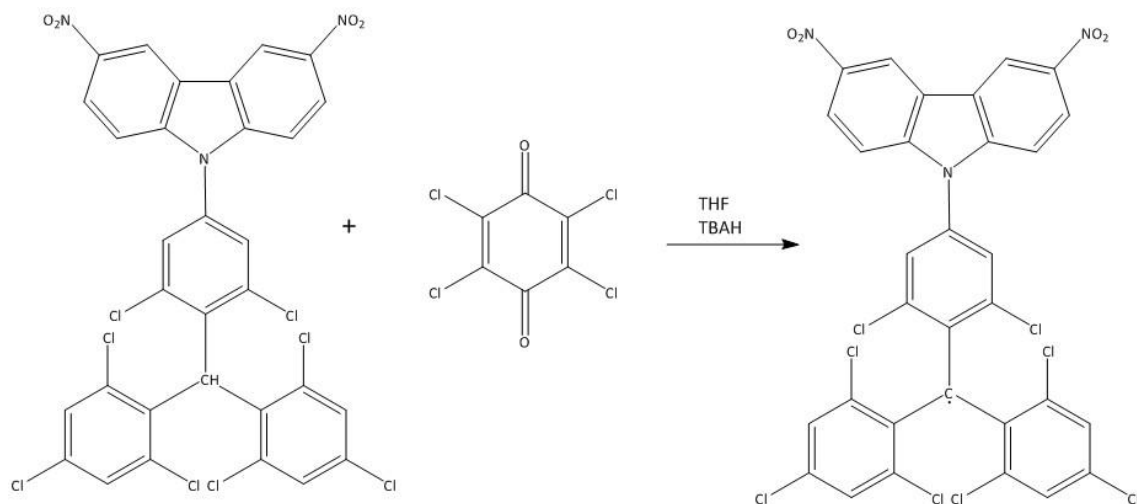
**Figura 3.9.** Síntesi del  $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM a partir del  $\alpha$ H-CzTTM (Font: pròpia)

Prèviament s'ha realitzat la síntesi del 3,6-dinitrocarbazole i el radical TTM, però al no donar el producte esperat, es procedeix a realitzar la nitració una vegada el carbazole ja està unit a l' $\alpha$ H-TTM.

Es prepara una mescla de [2,6-diclorofenil-4-(N-carbazolil)]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà ( $\alpha$ H-CzTTM) (479.06 mg; 0.70 mmol), producte ja sintetitzat pel grup de recerca, i 1,2-dicloroetà (10 mL). S'homogeneïtza i es porta a 10°C. A continuació s'afegeix gota a gota una solució 1:1 d'àcid nítric fumant (0.2 mL) i 1,2-dicloroetà (0.2 mL). S'escalfa a 45°C i es deixa reaccionar durant 3.5 hores. Passat aquest temps, es deixa reposar i es filtra. S'obté un precipitat groc que es deixa assecar. Es realitza una TLC (sílica gel; cloroform) i s'observa una sola taca, fet que indica la presència d'un sol producte. El producte obtingut, identificat mitjançant IR, és el [2,6-dicloro-4-(3,6-dinitro-9H-carbazolil)fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metà ( $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM) (396.64 mg; 0.51 mmol; 72.86%).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3076 (d), 1627 (d), 1578 (m), 1542 (m), 1512 (f), 1486 (m), 1472 (m), 1436 (d), 1371 (d), 1334 (f), 1286 (f), 1233 (m), 1192 (d), 1174 (d), 1143 (d), 1130 (d), 1103 (m), 1078 (d), 1023 (d), 999 (d), 928 (d), 903 (d), 877 (d), 855 (m), 837 (m), 821 (f), 806 (f), 797 (f), 772 (d), 750 (m), 719 (m), 713 (m), 693 (d), 670 (d), 649 (m), 615 (d), 583 (d) i 566 (d).

### 3.2.2. Síntesi del radical [2,6-dicloro-4-3,6-dinitro-9H-carbazolil]fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzTTM)



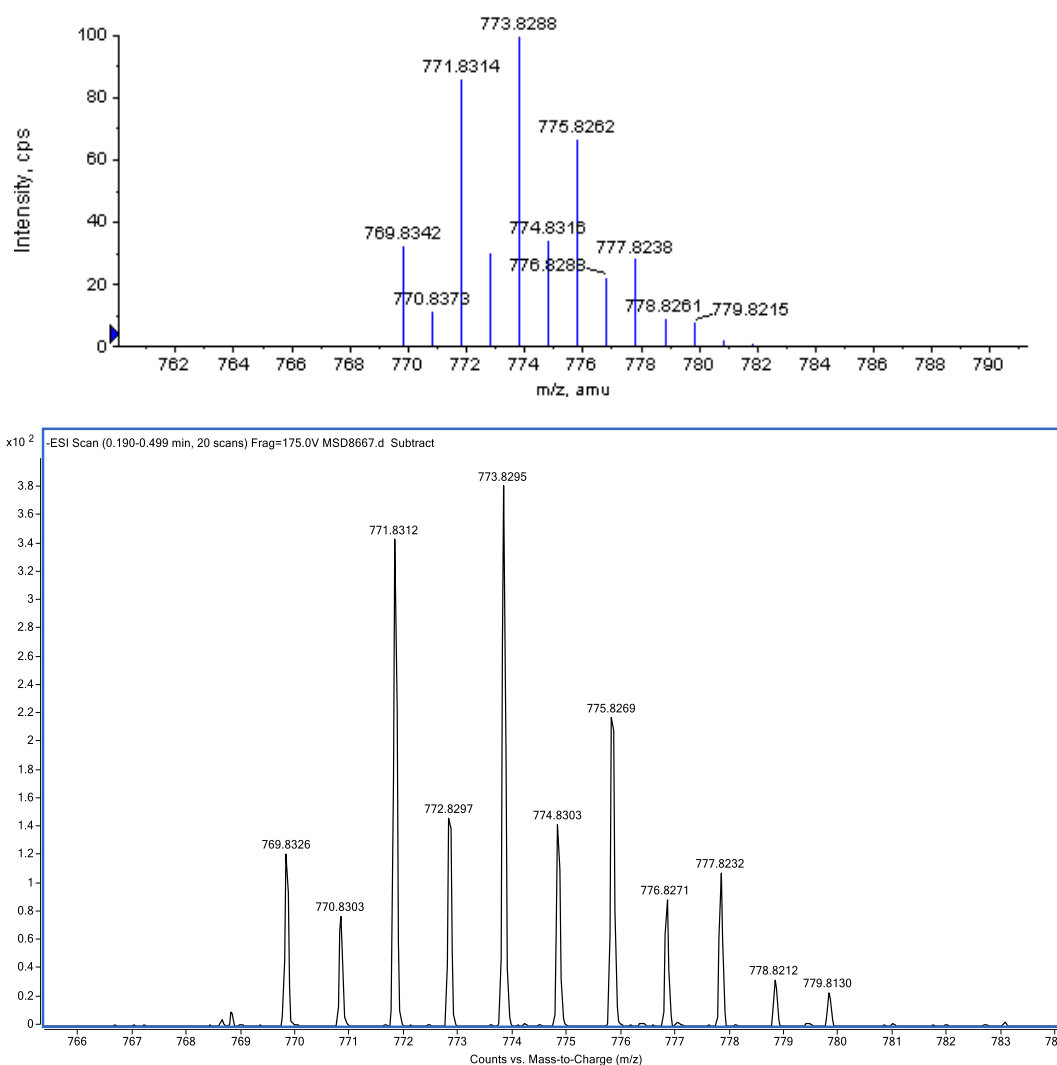
**Figura 3.10.** Síntesi del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM (Font: pròpia)

Es prepara un mescla de  $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM (396.64 mg; 0.51 mmol) en THF (20 mL) i s'agita en atmosfera d'Ar durant 15 minuts. S'afegeix TBAH (1.5M) (0,46 mL; 0.69 mmol) i es deixa sota agitació i atmosfera d'Ar durant 4 hores. S'afegeix p-cloranil (177 mg; 0.72 mmol) i es deixa reaccionar 30 minuts. La mescla es deixa reposar i es filtra.

S'obté un precipitat vermellós, que es deixa assecat a l'estufa. Es realitza una TLC (sílica gel; hexà/cloroform 1:1) i s'observen impureses, la més important del p-cloranil. Es realitza una separació en columna (sílica gel; hexà/cloroform 1:1) per tal de purificar el producte. El producte obtingut, identificat mitjançant IR i ESI-HRMS, és el radical [2,6-dicloro-4-3,6-dinitro-9H-carbazolil]fenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metil (diNO<sub>2</sub>CzTTM) (342.66 mg; 0.44 mmol; 86.27 %).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3091 (d), 3072 (d), 1601 (d), 1581 (m), 1553 (m), 1516 (f), 1509 (f), 1485 (m), 1471 (m), 1389 (d), 1371 (d), 1334 (f), 1286 (f), 1233 (f), 1196 (d), 1181 (m), 1137 (d), 1130 (d), 1102 (m), 1085 (d), 1022 (d), 926 (d), 909 (d), 863 (f), 856 (f), 848 (m), 830 (d), 823 (f), 799 (f), 750 (f), 725 (d), 719 (f), 650 (m) i 614 (d).

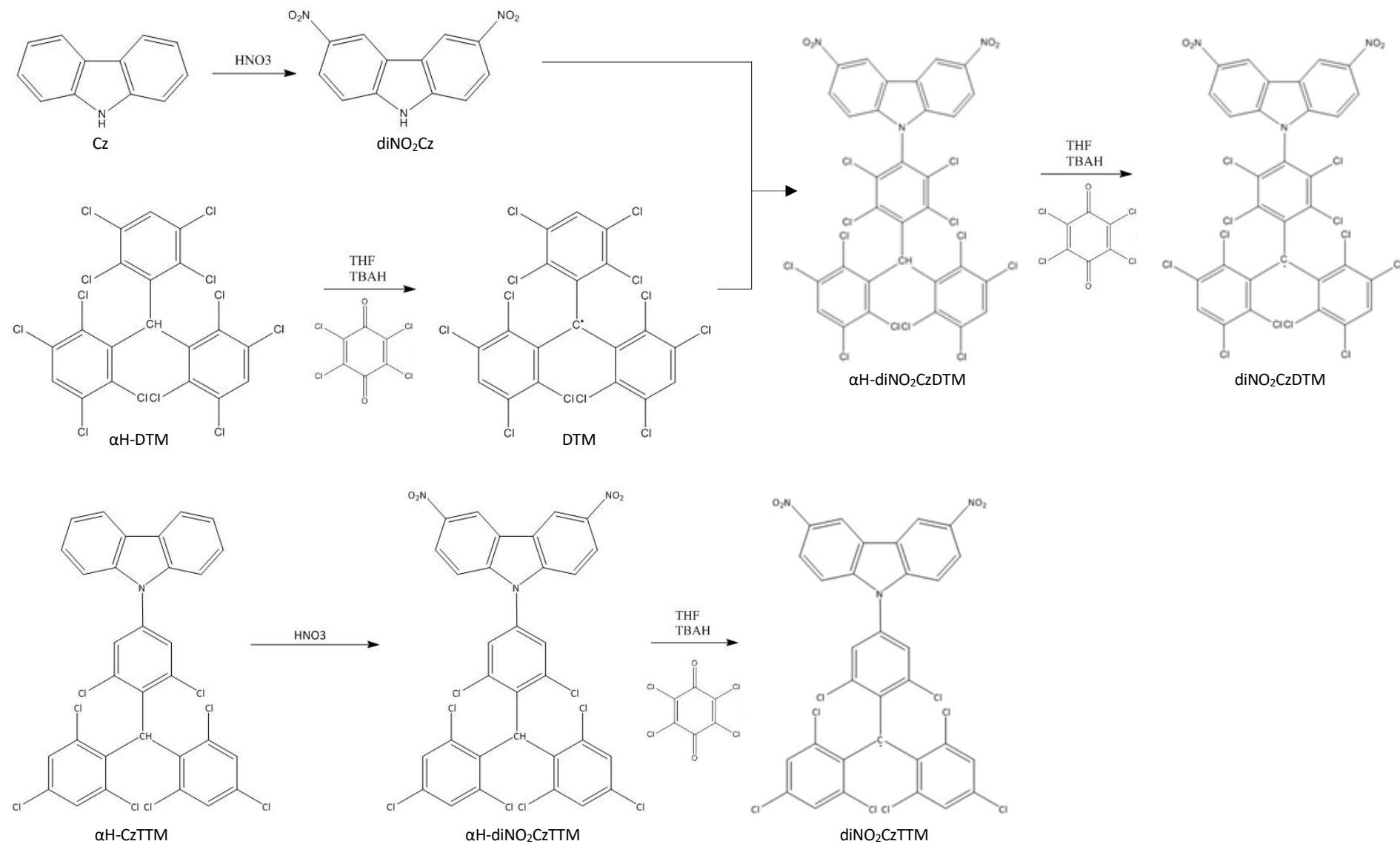
ESI-HRMS: calculada per C<sub>31</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 769.8342 (massa teòrica); trobat (m/z) 769.8326 [M-H]<sup>-</sup>. (Error -2.0153 ppm).



**Figura 3.11.** Espectres ESI-HRMS per al diNO<sub>2</sub>CzTTM. S'observa la distribució isotòpica del clor. A dalt, l'espectre teòric, i a sota, l'experimental. S'ha pres com a referència el valor del primer pic, corresponent a la distribució monoisotòpica del Cl (Font: pròpia)

## Resum esquemàtic de la síntesi dels radicals diNO<sub>2</sub>CzDTM i diNO<sub>2</sub>CzTTM

Radicals lliures del carboni com a materials electrònics per les seves propietats fisicoquímiques





## **4. Resultats i caracterització**

## 4.1. Espectroscòpia d'absorció UV-Vis

Els espectres d'absorció han estat registrats amb un espectrofotòmetre UV-Vis model Cary 300, capaç de realitzar mesures en el rang 175 – 900 nm, propietat de l'Institut de Química Avançada de Catalunya IQAC-CSIC. Utilitzant cubetes de quars d'1cm de camí òptic, s'ha seguit mitjançant aquesta tècnica el procés de reducció dels dos radicals als corresponents anions i s'han registrat els espectres d'absorció en diferents dissolvents.

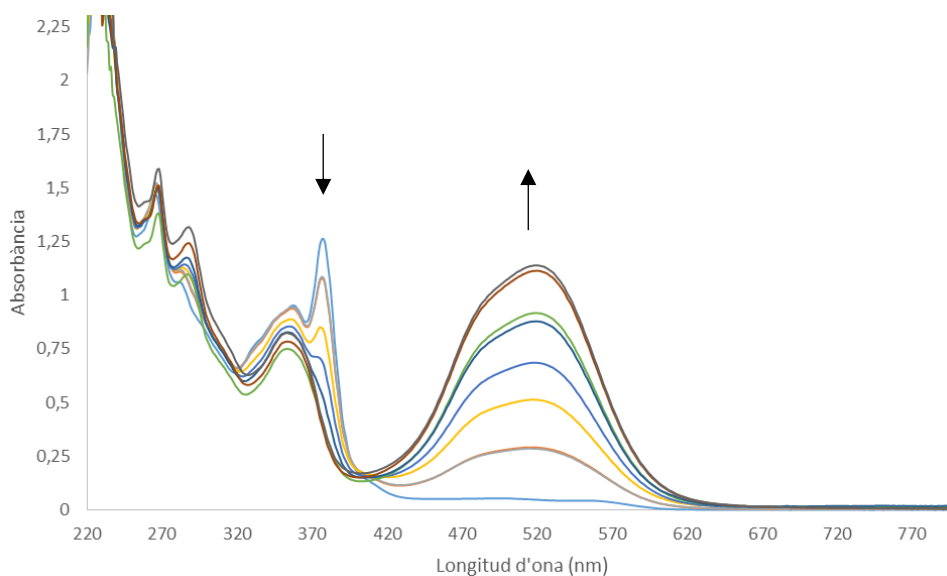
A la Taula 4.1 es mostren els dissolvents utilitzats en ordre creixent de polaritat.

**Taula 4.1.** Dissolvents utilitzats en ordre creixent de polaritat (Font: pròpia)

Ciclohexà
Toluè
Diclorometà
THF
Cloroform
Acetat d'etil
Acetona
Dimetilformamida

### 4.1.1. Caracterització per UV-Vis del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM

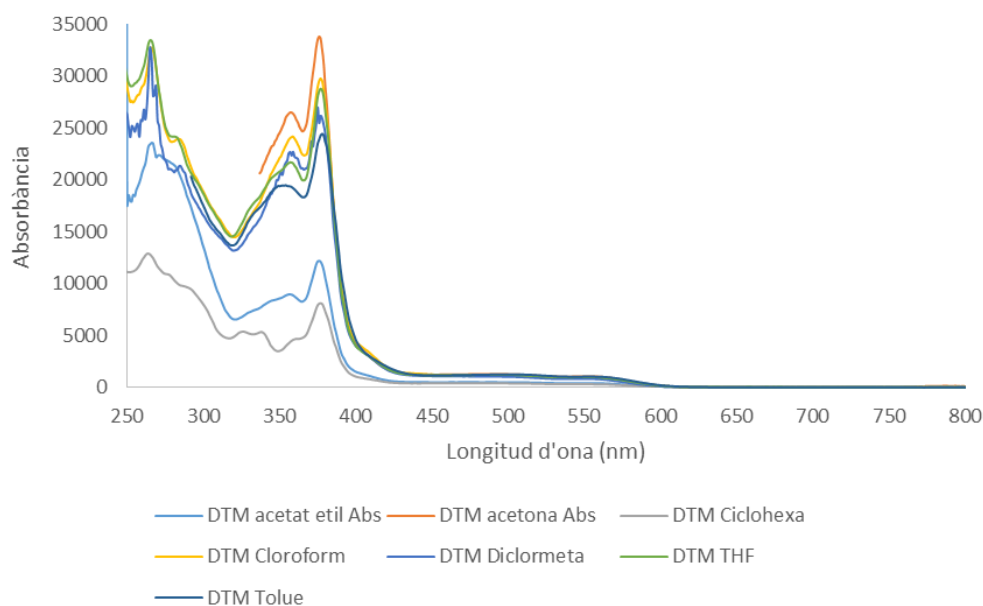
El primer objectiu de la caracterització del radical per UV-Vis és obtenir el corresponent anió i observar l'evolució de les bandes d'absorció. Es prepara la solució radicalària dissolent 1.40 mg de diNO<sub>2</sub>CzDTM en 10 mL de THF i la solució base mesclant 0.10 mL de TBAH (1.5 M) i 30 mL de THF destil·lat. Es segueix la reacció de reducció del radical per UV-Vis afegint diverses quantitats de base fins a obtenir el producte totalment reduït.



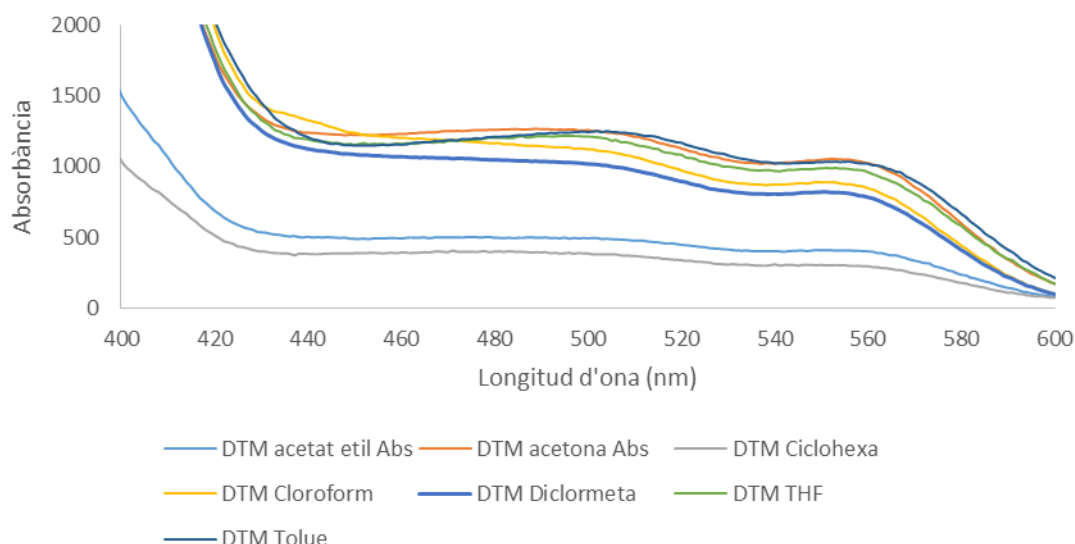
**Figura 4.1.** Evolució dels espectres d'absorció UV-Vis del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM amb el temps de reducció (Font: pròpia)

S'observa com la banda d'absorció característica del radical va disminuint mentre va augmentant la corresponent a la formació de l'anió. Existeix un punt d'intersecció on tallen totes les línies espectrals que indica la presència només del propi radical i del seu anió i que no hi es formen intermediaris en la reacció. Aquest fet demostra que la molècula es capaç d'acceptar electrons i que, per tant, es bona conductora de l'electricitat.

D'altra banda, es preparen solucions de concentracions conegudes, de l'ordre de  $10^{-5}$  M en dissolvents de diferents polaritats.



**Figura 4.2.** Espectre d'absorció del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en els diferents dissolvents utilitzats (Font: pròpia)



**Figura 4.3.** Espectre d'absorció del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM ampliat a les longituds d'ona entre 400 i 600 nm en els diferents dissolvents utilitzats (Font: pròpia)

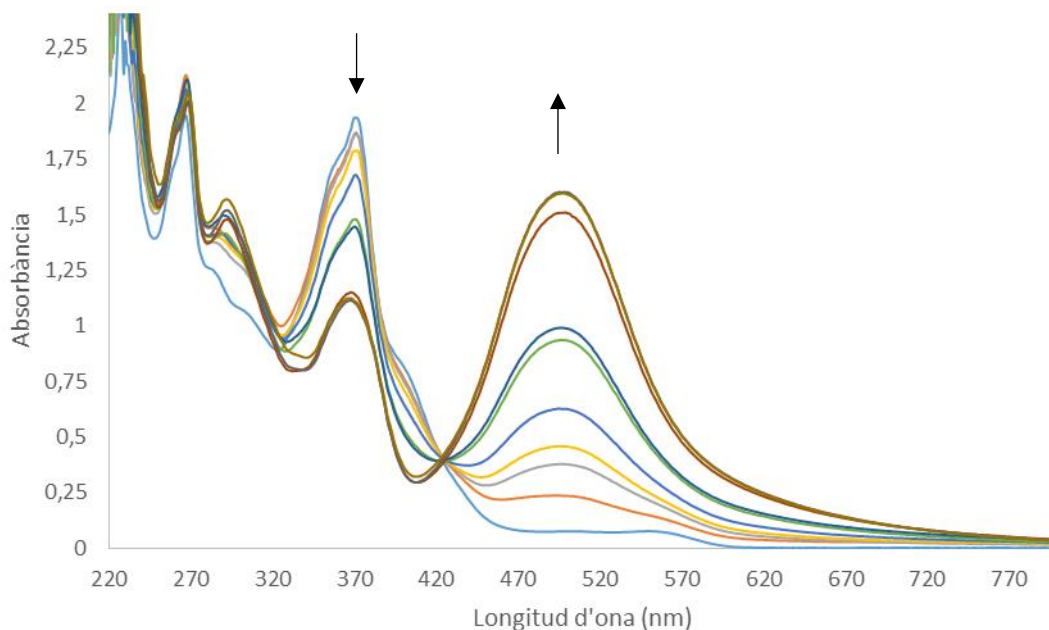
En la Figura 4.2 s'observa els espectres d'absorció complet obtingut per al radical diNO<sub>2</sub>CzDTM, i en la Figura 4.3, s'observa detalladament l'interval comprès entre 400 i 600 nm.

Les bandes de menor longitud d'ona compreses entre 260 i 290 nm corresponen al carbazole i al grup NO<sub>2</sub> incorporat, mentre que les bandes situades entre 350 i 380 nm són característiques de les espècies radicals clorades de la sèrie del trifenilmetil [7]. També la dèbil banda energètica situada al voltant dels 480 – 570 nm és característica del radical [8]. L'espectre d'absorció segueix el mateix patró que la resta de radicals adductes derivats del DTM estudiats.

La influència de la polaritat de l'entorn del radical s'ha estudiat utilitzant un total de set dissolvents diferents. Es mostra que els dissolvents amb una polaritat major (acetona, cloroform) presenten bandes més energètiques que els menys polars (ciclohexà, toluè). La longitud d'ona dels diferents pics no es veu pràcticament influenciada pel dissolvent que envolta la molècula; només en la banda situada al voltant de 480 – 570 nm s'observa un lleu desplaçament batocròmic, és a dir, un desplaçament cap a longituds d'ona majors a mesura que augmenta la polaritat del dissolvent. Aquest efecte és degut a les transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ja que l'estat excitat és més polar que el basal i, per tant, les interaccions amb els dissolvents polars rebaixaran l'energia de l'estat excitat més que la del fonamental i la transició serà d'energia inferior i ocorrerà a majors longituds d'ona en solvents polars [11].

#### 4.1.2. Caracterització per UV-Vis del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM

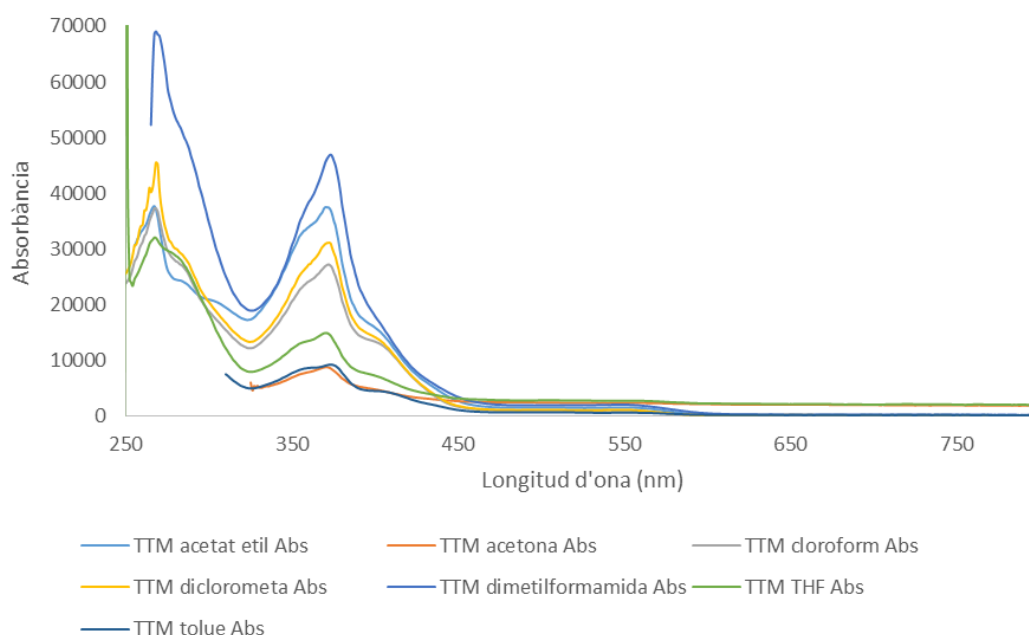
D'igual manera s'obté l'anió corresponent del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM; es prepara la solució radicalària dissolent 1.40 mg de diNO<sub>2</sub>CzTTM en 10 mL de THF i la solució base mesclant 0.10 mL de TBAH (1.5 M) i 30 mL de THF destil·lat. Es segueix la reacció de reducció del radical per UV-Vis afegint diverses quantitats de base fins a obtenir el producte totalment reduït.



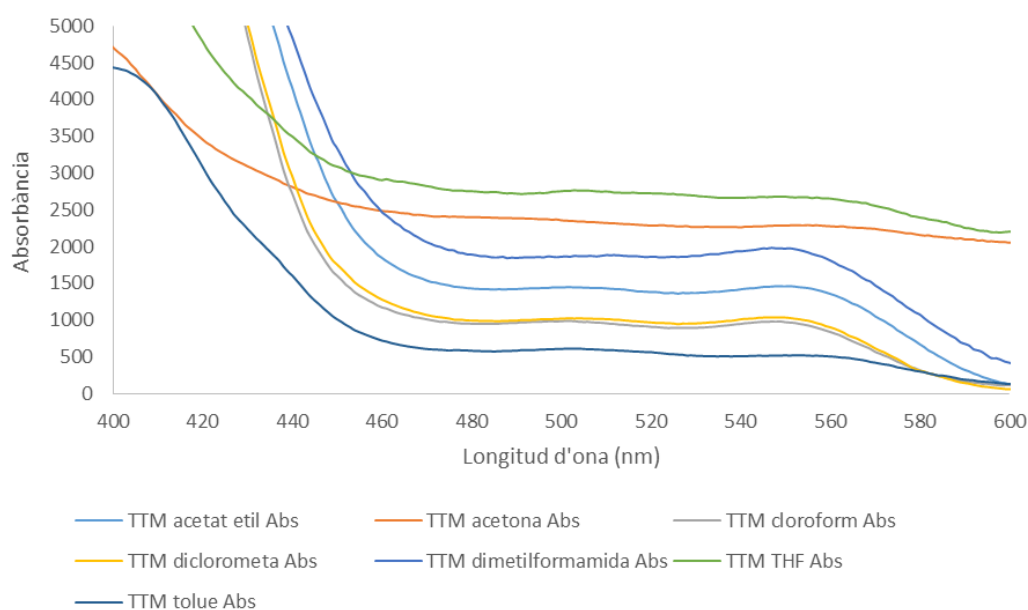
**Figura 4.4.** Evolució dels espectres d'absorció UV-Vis del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM amb el temps de reducció  
(Font: pròpia)

Tal i com passa en el radical derivat del DTM, en aquest també s'observa com la banda d'absorció característica del radical va disminuint mentre va augmentant la corresponent a la formació de l'anió. Existeix un punt d'intersecció on tallen totes les línies espectrals que indica la presència només del propi radical i del seu anió i que no hi es formen intermediaris en la reacció. Aquest fet demostra que la molècula es capaç d'acceptar electrons i que, per tant, es bona conductora de l'electricitat.

Per tal d'estudiar l'efecte de la polaritat dels dissolvents que envolten la molècula, es preparen solucions de concentracions conegudes, de l'ordre de 10<sup>-5</sup> M en dissolvents.



**Figura 4.5.** Espectre d'absorció del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en els diferents dissolvents utilitzats (Font: pròpia)



**Figura 4.6.** Espectre d'absorció del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM ampliat a les longituds d'ona entre 400 i 600 nm en els diferents dissolvents utilitzats (Font: pròpia)

S'observa que les bandes de menor longitud d'ona compreses entre 270 i 290 nm corresponen al carbazole i al grup NO<sub>2</sub> incorporat, mentre que les bandes situades entre 350 i 380 nm són característiques de les espècies radicals clorades de la sèrie del trifenilmetil [7]. Apareix també una dèbil banda energètica però molt ampla situada al voltant dels 460 – 580 nm característica del radical [8].

L'espectre d'absorció segueix el mateix patró que la resta de radicals adductes derivats del TTM estudiats, i és similar també a l'obtingut pel radical derivat del DTM.

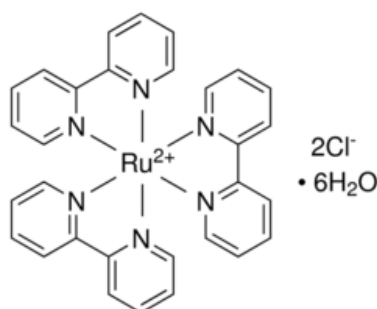
La influència de la polaritat de l'entorn del radical s'ha estudiat utilitzant un total de set dissolvents diferents. Es mostra que els dissolvents amb una polaritat major (dimetilformamida, acetat d'etil) presenten bandes més energètiques que els menys polars (toluè, THF). Com en el cas anterior, la longitud d'ona dels diferents pics només mostra una petita desviació batocròmica en la banda situada entre 460 - 580, és a dir, un desplaçament cap a longituds d'ona majors a mesura que augmenta la polaritat del dissolvent.

## 4.2. Espectroscòpia d'emissió de fluorescència

Els espectres d'emissió dels dos radicals estudiats s'han enregistrat amb un fluorímetre PTI equipat amb una làmpada de potència 220B, un fotomultiplicador 815 com a sistema de detecció i el software Felix32, propietat de la Universitat de Barcelona.

Previ a l'estudi d'emissió per fluorescència, cal tenir informació sobre l'espectre d'absorció. Per aconseguir-ho s'ha utilitzat un espectrofotòmetre UV-Vis Varian Cary 500 Scan, propietat també de la Universitat de Barcelona.

Com a patró de referència en els càlculs quàntics s'ha utilitzat una sal de ruteni, el clorur de tris(2,2'-bipiridil)ruteni (II) en aigua (Figura 4.7),



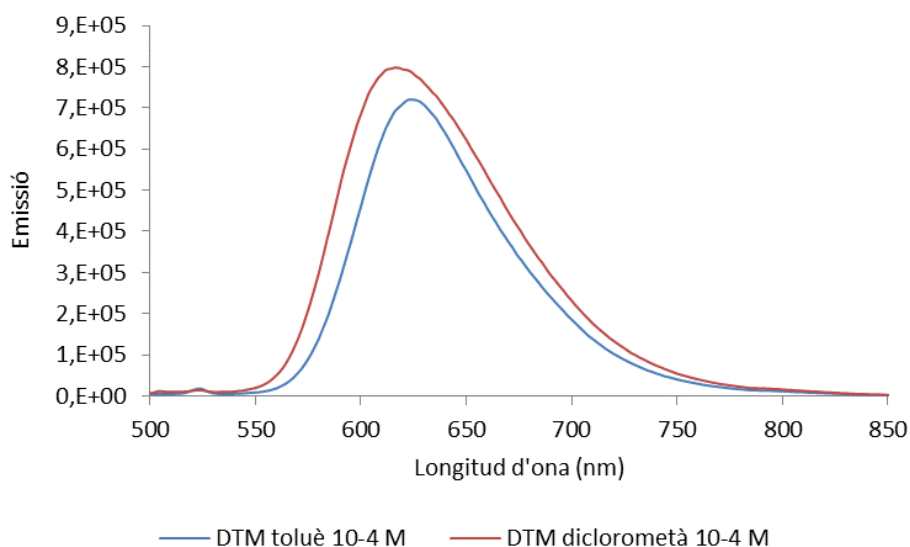
**Figura 4.7.** Patró de ruteni utilitzat per a les mesures de luminescència (Font: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

Les dissolucions dels radicals estudiats s'han preparat a concentracions aproximades de  $10^{-4}$  M, utilitzant toluè, diclorometà i ciclohexà com a dissolvents. S'han enregistrat els espectres d'absorció i en funció d'aquests s'ha ajustat la concentració a fi que l'absorbància a  $\lambda = 450$  nm fos al voltant de 0.042 [1]. Així es poden comparar els espectres d'emissió fluorescent i calcular el rendiment quàntic en els diferents dissolvents.

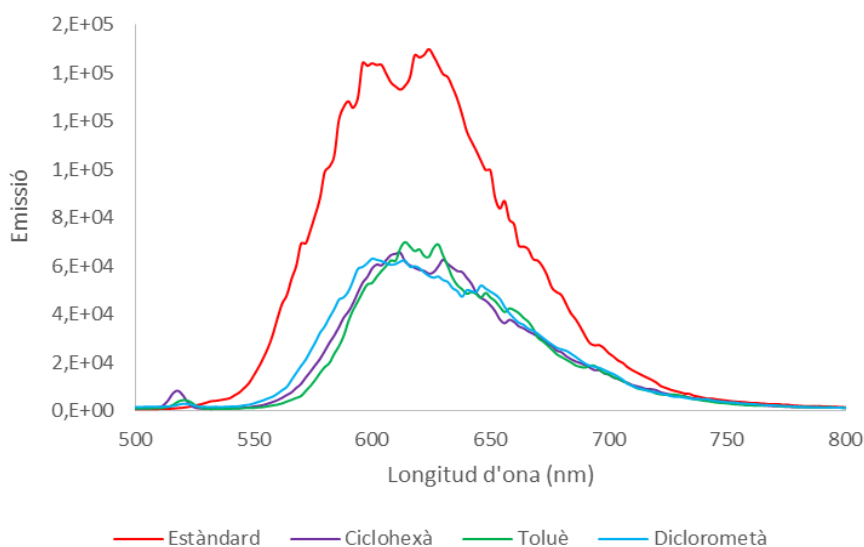
#### 4.2.1. Anàlisi de l'emissió de fluorescència del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM

L'objectiu d'aquest estudi és comparar els espectres d'emissió obtinguts per al radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en els diferents dissolvents utilitzats i calcular el rendiment quàntic pel radical amb aquells dissolvents que han mostrat emissió. Cal dir que no s'han utilitzat tots els dissolvents amb els que es va mesurar també l'absorció ja que en un entorn mínimament polar els radicals no presenten emissió degut a l'efecte *quenching* del dissolvent.

A la Figura 4.8 es mostra l'espectre d'emissió del radical en toluè i en diclorometà a una concentració de 10<sup>-4</sup> M.



**Figura 4.8.** Espectre d'emissió del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en diclorometà i toluè (Font: pròpia)



**Figura 4.9.** Emissió del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en els diferents dissolvents en comparació amb l'emissió de patró de ruteni (Font: pròpia)



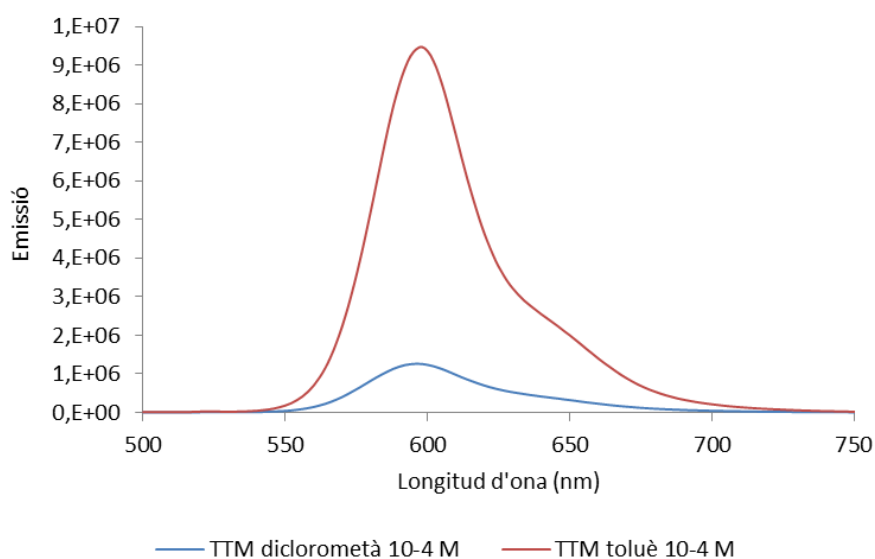
**Taula 4.2.** Rendiments quàntics del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en els diferents dissolvents utilitzats, calculats segons l'equació (2) (Font: pròpia)

Dissolvent	Índex de refracció	Absorbància	Àrea d'emissió	Rendiment quàntic $\phi$
Patró de ruteni en aigua	1.3330	0.04586	1.43E+07	0.042
Ciclohexà	1.4262	0.03903	5.91E+06	0.023
Toluè	1.4970	0.04403	5.79E+06	0.022
Diclorometà	1.4244	0.04710	6.33E+06	0.021

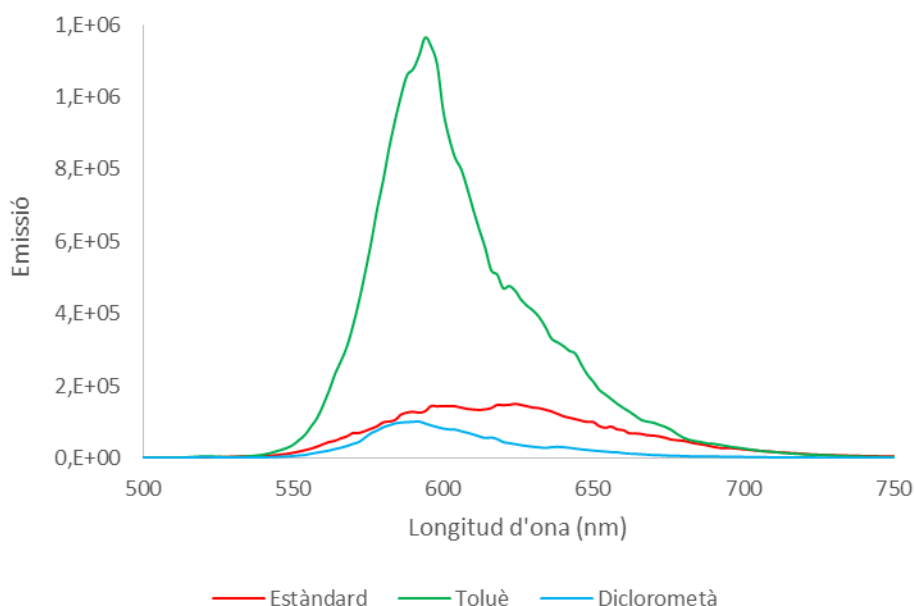
A la Figura 4.9 i Taula 4.2 es mostren els espectres d'emissió obtinguts a una excitació de  $\lambda = 450$  nm en ciclohexà, toluè i diclorometà, i també el del patró de ruteni, i els valors resultants del rendiment quàntic. S'observa que el radical emet llum al ser excitat però s'obtenen rendiments quàntics baixos, gairebé iguals per als tres dissolvents utilitzats. Si es comparen els rendiments quàntics obtinguts amb el del radical CzDTM (sense els substituents NO<sub>2</sub> en les posicions 3 i 6 de l'anell de carbazole) s'observa un lleuger augment d'aquests (0.023, 0.022 i 0.021 pel radical diNO<sub>2</sub>CzDTM i 0.018 pel radical CzDTM [8]) indicant la lleugera influència dels substituents nitro. El comportament observat va d'acord amb el procés *quenching* de la fluorescència en molècules amb part donadora i amb part receptora d'electrons, dissipant l'excés d'energia de l'estat excitat en altres formes d'energia no radioactiva.

#### 4.2.2. Anàlisi de l'emissió de fluorescència del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM

A la Figura 4.10 es mostra l'espectre d'emissió del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en toluè i en diclorometà a una concentració de 10<sup>-4</sup> M.



**Figura 4.10.** Espectre d'emissió del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en diclorometà i toluè (Font: pròpia)



**Figura 4.11.** Emissió del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en els diferents dissolvents en comparació amb l'emissió de patró de ruteni (Font: pròpia)

**Taula 4.3.** Rendiments quàntics del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en els diferents dissolvents utilitzats, calculats segons l'equació (2) (Font: pròpia)

Dissolvent	Índex de refracció	Absorbància	Àrea d'emissió	Rendiment quàntic $\phi$
Patró de ruteni en aigua	1.3330	0.04586	1.43E+07	0.042
Toluè	1.4970	0.04621	5.94E+07	0.218
Diclorometà	1.4244	0.04500	5.76E+06	0.020

A la Figura 4.11 i Taula 4.3 es mostren els espectres d'emissió obtinguts a una excitació de  $\lambda = 450$  nm en toluè i diclorometà, i també el del patró de ruteni, i els valors resultants del rendiment quàntic. No es realitza l'experiència en ciclohexà ja que el radical no és del tot soluble en aquest dissolvent. S'observa que el radical emet llum fluorescent al ser excitat, especialment amb toluè on s'obté un rendiment quàntic bastant superior al del patró. Si es comparen els rendiments quàntics obtinguts amb el del radical TTM (sense l'anell de carbazole) s'observa un gran augment d'aquests (0.218 i 0.020 pel radical diNO<sub>2</sub>CzTTM i 0.008 pel radical TTM [6]) indicant una gran influència del grup carbazolil.

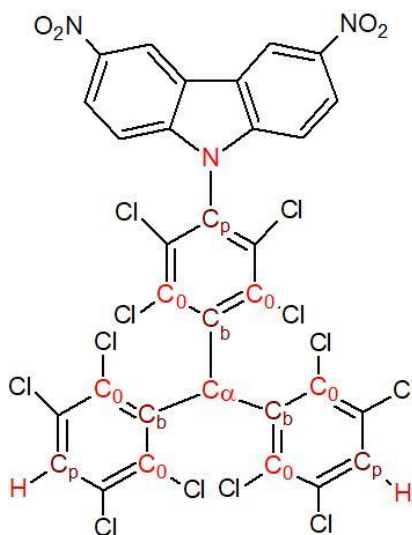
### 4.3. Estudis de ressonància paramagnètica electrònica (EPR)

La caracterització dels radicals mitjançant els estudis de ressonància paramagnètica electrònica s'ha dut a terme a les mateixes instal·lacions del IQAC-CSIC, amb un espectròmetre Bruker amb un pont de microones de banda X ( $\approx 9$  GHz) EMZ Premium X, un imant de 10 "ER073 i una font d'alimentació de 12 KW ER083. Els espectres s'han enregistrat gràcies al software d'adquisició, tractament i simulació WINEPR i Sinfonia. Les dissolucions han estat preparades en diclorometà i introduïdes en capil·lars de quars. Les diferents experiències s'han realitzat a les temperatures de 298K i 200K per tal d'observar els acoblaments entre l'electró i els nuclis actius de la molècula.

#### 4.3.1. Estudi de les propietats paramagnètiques del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM

L'electró lliure del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM pot acoblar-se als següents nuclis de la molècula (Figura 4.12):

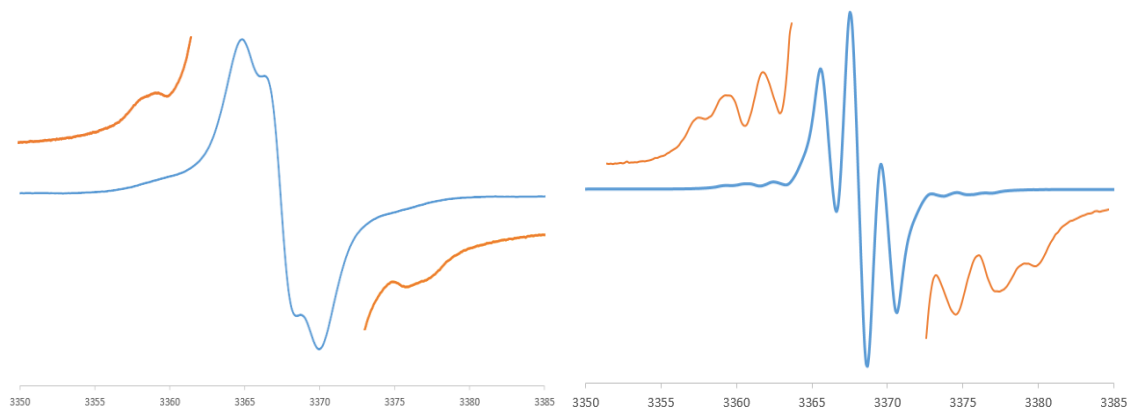
- Dos hidrògens en posició para respecte el carboni trivalent, amb  $S = 1/2$
- Nitrogen, amb  $S = 1$
- Carbonis 13, amb  $S = 1/2$ , dels quals hi ha un C<sub>α</sub> (el carboni trivalent), tres C<sub>b</sub> (carbonis pont que pertanyen als anells de benzè units al C<sub>α</sub>), sis C<sub>o</sub> (carbonis en posició orto al C<sub>α</sub>) i tres C<sub>p</sub> (carbonis en posició para al carboni trivalent).



**Figura 4.12.** Àtoms amb els quals l'electró lliure del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM pot acoblar-se, en vermell (Font: pròpia)

A la Figura 4.13 es mostren els espectres obtinguts al realitzar l'experiència a temperatura ambient (298K) i a temperatura baixa (200K), respectivament. A cada gràfic es mostra ampliada la zona de l'espectre que correspon al desdoblament produït pels carbonis <sup>13</sup>C. A temperatures baixes s'aconsegueix una major precisió en les constants d'acoblament.

A la Taula 4.4 s'observen les constants obtingudes pel radical mitjançant simulació de l'espectre experimental registrat; el factor  $g$  (mesurat respecte el DPPH ( $0.00376 \pm 0.00003$ )), les constants d'acoblament hiperfina  $a_x$  i l'amplada de màxim a màxim  $\Delta H_{pp}$ .



**Figura 4.13.** Espectres EPR obtinguts per al radical diNO<sub>2</sub>CzDTM a 298K i 200K respectivament (Font: pròpia)

**Taula 4.4.** Valors experimentals obtinguts a partir dels espectres EPR del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM a 298K i 200K, respectivament (Font: pròpia)

Paràmetre	298 K	200 K
$g$	2.0029	2.0029
$a(H)$ (G)	-	1.94
$a(N)$ (G)	-	-
$a(^{13}C_a)$ (G)	26.97	-
$a(^{13}C_b)$ (G)	-	12.51
$a(^{13}C_p)$ (G)	-	-
$a(^{13}C_o)$ (G)	-	9.68
$\Delta H_{pp}$ (G)	5.1	1.14

A temperatura ambient s'observa un triplet corresponent a l'acoblament dels protons dels dos hidrògens en posició para respecte al carboni central. A banda i banda s'insinua la senyal produïda per l'acoblament amb el carboni central. Baixant la temperatura, es mostren amb menys intensitat els acoblaments amb els carbonis pont i, a més distància, amb els carbonis orto i lleugerament també el desdoblament amb nitrogen, tot i que s'arriba a desdoblar el senyal. No s'observa cap acoblament corresponent als carbonis en posició para.

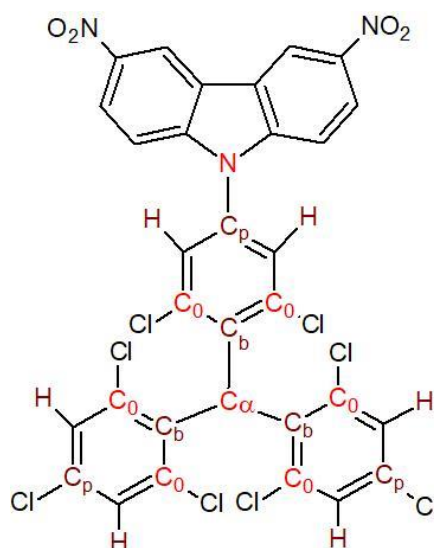
L'amplada de banda disminueix al disminuir la temperatura; és per això que per a observar acoblaments dèbils es realitzen els espectres a temperatures baixes.

Es demostra que la densitat d'espín està localitzada principalment sobre el carboni alfa central, ja que presenta la constant d'acoblament més elevada, i que el valor de  $g$  obtingut és similar al del radical DTM ( $g = 0.0026$ ) i al de l'electró lliure ( $g = 0.0023$ ) [8]. Això indica que la distribució de l'orbital està localitzada al voltant del carboni central i no està gaire influenciada per la presència de l'anell de carbazole.

#### 4.3.2. Estudi de les propietats paramagnètiques del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM

Pel que fa a l'electró lliure del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM, aquest pot acoblar-se als següents nuclis de la molècula (Figura 4.14):

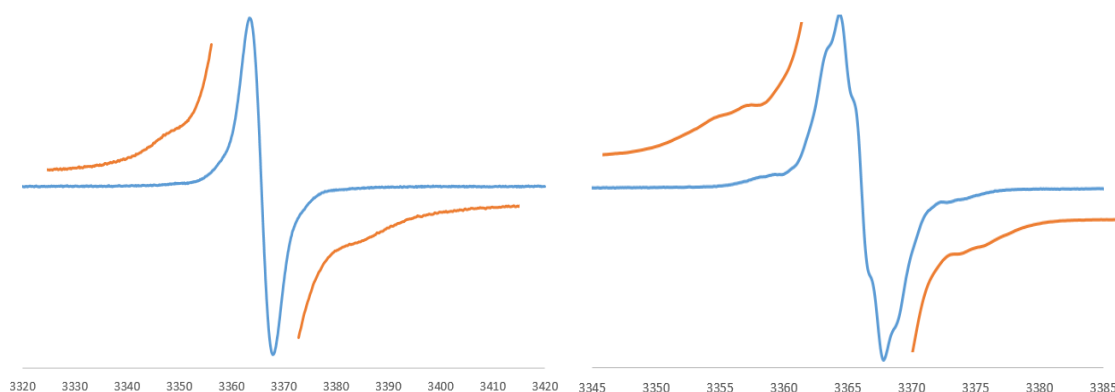
- Sis hidrògens en posició meta respecte el carboni trivalent, amb  $S = 1/2$
- Nitrogen, amb  $S = 1$
- Carbonis 13, amb  $S = 1/2$ , dels quals hi ha un C<sub>α</sub> (el carboni trivalent), tres C<sub>b</sub> (carbonis pont que pertanyen als anells de benzè units al C<sub>α</sub>), sis C<sub>o</sub> (carbonis en posició orto al C<sub>α</sub>) i tres C<sub>p</sub> (carbonis en posició para al carboni trivalent).



**Figura 4.14.** Àtoms amb els quals l'electró lliure del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM pot acoblar-se, en vermell (Font: pròpia)

A la Figura 4.15 es mostren els espectres obtinguts al realitzar l'experiència a temperatura ambient (298K) i a temperatura baixa (200K), respectivament. A cada gràfic es mostra ampliada la zona de l'espectre que correspon al desdoblament produït pels carbonis <sup>13</sup>C. A temperatures baixes s'aconsegueix una major precisió en les constants d'acoblament.

A la Taula 4.5 s'observen les constants obtingudes pel radical mitjançant simulació de l'espectre experimental registrat; el factor  $g$  (mesurat respecte el DPPH ( $0.00376 \pm 0.00003$ )), les constants d'acoblament hiperfina  $a_x$  i l'amplada de màxim a màxim  $\Delta H_{pp}$ .



**Figura 4.15.** Espectres EPR obtinguts per al radical diNO<sub>2</sub>CzTTM a 298K i 200K respectivament (Font: pròpia)

**Taula 4.5.** Valors experimentals obtinguts a partir dels espectres EPR del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM a 298K i 200K, respectivament (Font: pròpia)

Paràmetre	298 K	200 K
$g$	2.0038	2.0038
$a$ (H) (G)	-	1.23
$a$ (N) (G)	-	-
$a$ ( <sup>13</sup> C <sub>α</sub> ) (G)	26.79	-
$a$ ( <sup>13</sup> C <sub>b</sub> ) (G)	-	12.33
$a$ ( <sup>13</sup> C <sub>p</sub> ) (G)	-	-
$a$ ( <sup>13</sup> C <sub>o</sub> ) (G)	-	10.13
$\Delta H_{pp}$ (G)	4.49	3.35

En el cas del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM pràcticament no s'observa cap tipus de desdoblament a temperatura ambient; només augmentant el guany s'insinua la banda produïda per l'acoblament amb el carboni alfa central. Disminuint la temperatura, s'observa un multiplet superposat de set línies corresponents a l'acoblament amb els sis hidrògens equivalents en posició meta respecte el carboni trivalent. Amb un senyal d'intensitat molt baixa, s'insinuen els acoblaments amb els carbonis pont i orto.

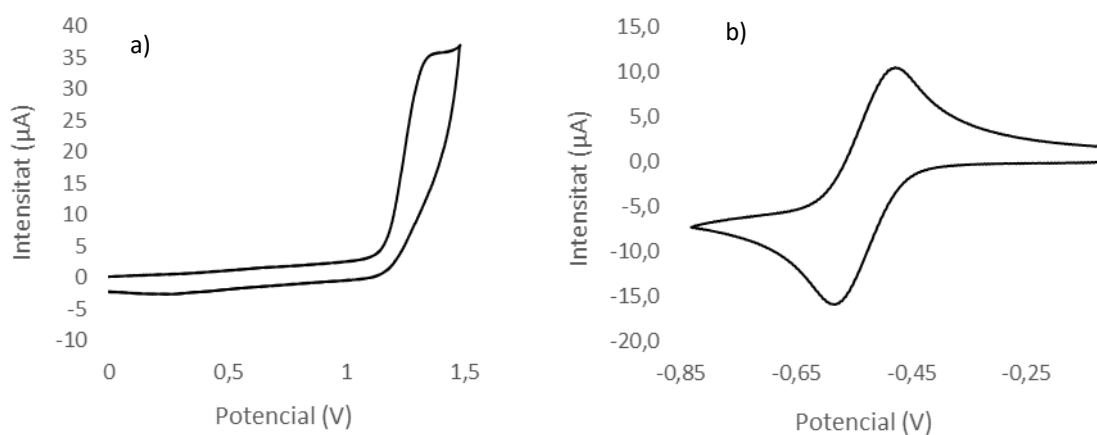
Es confirma que la densitat d'espín està localitzada principalment sobre el carboni alfa central, ja que presenta la constant d'acoblament més elevada, i s'observa que el valor de  $g$  obtingut és similar al del radical TTM ( $g = 0.0034$ ) i al de l'electró lliure ( $g = 0.0023$ ) [17]. Això indica que la distribució de l'orbital està localitzada al voltant del carboni central i no està gaire influenciada per la presència de l'anell de carbazole.

## 4.4. Voltamperometria cíclica

Els voltamperogrames cíclics han estat registrats en un potenciostat/galvanostat *Eco Chemie Autolab PGSTAT30* ubicat al Departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona equipat amb el software GPES. S'ha utilitzat una cel·la composta per tres elèctrodes. Com a elèctrode de referència s'ha emprat un elèctrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$  0,1M en acetonitril), i el contra elèctrode i l'elèctrode de treball han estat un fil de platí i un elèctrode de carboni vitri respectivament. Les corbes s'han registrat a una velocitat d'escaneig de 100 mV/s i sota atmosfera d'argó. Les solucions s'han preparat en diclorometà (1 mM) i amb hexafluorofosfat (0,1 M) com a electròlit de suport.

### 4.4.1. Propietats redox del radical $\text{diNO}_2\text{CzDTM}$

En la Figura 4.16 i en la Taula 4.6 es mostren les respostes electroquímiques del radical  $\text{diNO}_2\text{CzDTM}$ . En l'escombratge d'oxidació s'observa l'existència d'un pic irreversible. En canvi, s'observa un parell quasi-reversible amb un potencial estàndard  $E^\circ = -0.53$  V associat al procés de reducció per addició d'un electró. Es tracta d'un procés quasi-reversible ja que la diferència entre els seus potencials anòdic i catòdic (104 mV) és superior al valor teòric de 59.2 mV previst per un procés reversible [17].

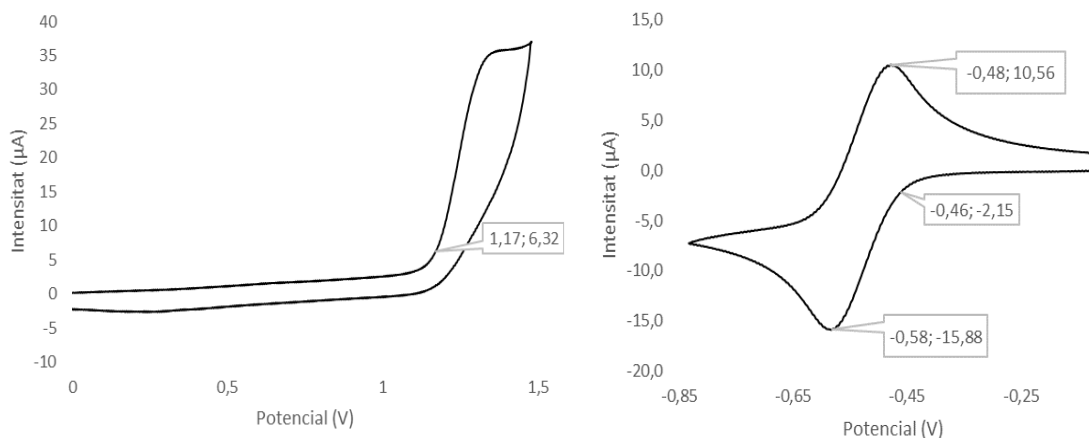


**Figura 4.16.** Voltamperogrames cíclics de l'oxidació (a) i de la reducció (b) del radical  $\text{diNO}_2\text{CzDTM}$  en solució de diclorometà (1 mM) i a temperatura ambient (Font: pròpia)

**Taula 4.6.** Propietats electroquímiques del radical  $\text{diNO}_2\text{CzDTM}$  (Font: pròpia)

$E_{\text{ox}}^\circ$ (V) (( $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ )(mV))	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{red}}^\circ$ (V) (( $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ )(mV))	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	IP (eV)	EA (eV)	$E_{\text{gap}}$ (eV)
-	1.17	- 0.53 (104)	- 0.46	6.56	4.93	1.63

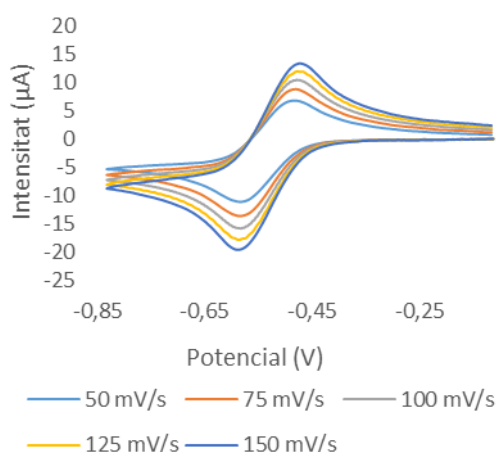
El potencial de reducció  $E_{\text{red}}^0$  (V) és el valor del potencial de semion  $E_{1/2}$ , que és la semisuma de  $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$  ( $(-0.48 + (-0.58))/2 = -0.53$  V). Els valor dels potencials *onset* es situen just en el punt on comença l'oxidació i/o la reducció, i els valors d'IP, EA i  $E_{\text{gap}}$  es calculen segons les equacions (7) i (8). A la Figura 4.17 s'observen els voltamperogrames amb els valors utilitzats en els càlculs.



**Figura 4.17.** Voltamperogrames cíclics de l'oxidació (a) i de la reducció (b) del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM en solució de diclorometà (1 mM) i a temperatura ambient amb els valors necessaris per als càlculs dels paràmetres electroquímics (Font: pròpia)

S'obté un valor de banda prohibida, *band-gap*, d'1.63 eV, un valor força proper als 1.55 eV del radical no substituït CzDTM [8]. La irreversibilitat del procés electroquímic d'oxidació confirma la inestabilitat del catió format.

En la Figura 4.18 s'observen els voltamperogrames cíclics per a diferents velocitats d'escaneig. Es pot veure que en augmentar la velocitat d'escombratge, augmenta també la diferència entre pics ( $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ).

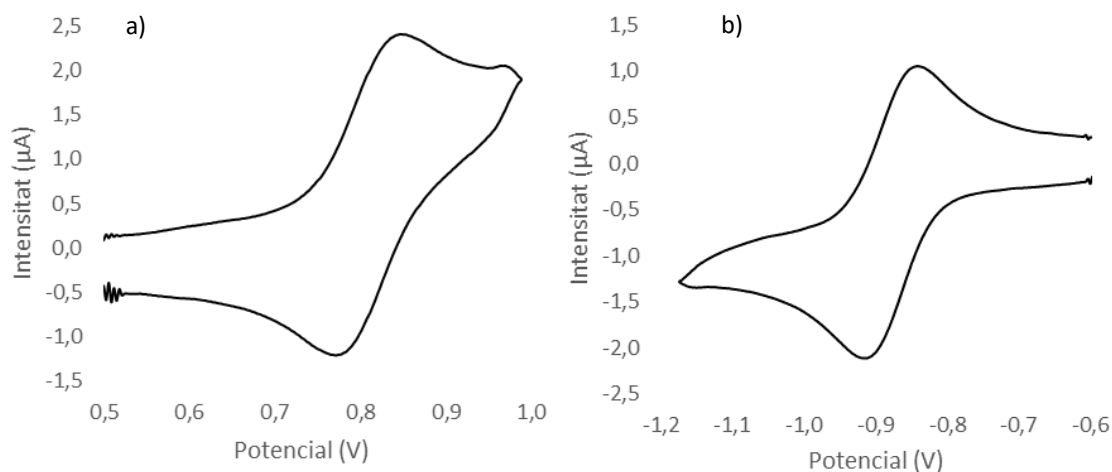


**Figura 4.18.** Voltamperogrames cíclics de la reducció del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM a diferents velocitats d'escaneig i a temperatura ambient (Font: pròpia)



#### 4.4.2. Propietats redox del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM

D'igual manera, a continuació es mostren les respostes electroquímiques del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM. Els voltamperogrames cíclics mostren processos d'oxidació i de reducció quasi-reversibles (Figura 4.19, Taula 4.7). Cada procés d'oxidació/reducció, ja sigui a la regió anòdica o a la regió catòdica, és quasi-reversible ja que la diferència entre els seus potencials anòdic i catòdic (80 i 70 respectivament) és superior al valor teòric de 59.2 mV previst per un procés reversible [17].

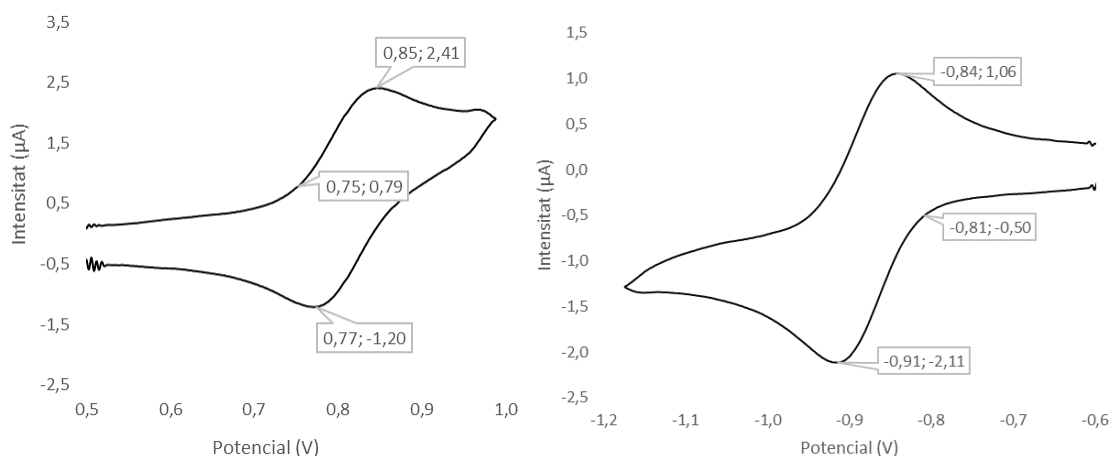


**Figura 4.19.** Voltamperogrames cíclics de l'oxidació (a) i de la reducció (b) del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en solució de diclorometà (1 mM) i a temperatura ambient (Font: pròpia)

**Taula 4.7.** Propietats electroquímiques del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM (Font: pròpia)

$E_{ox}^0(V)$ $((E_{pa} - E_{pc})(mV))$	$E_{onset}^{ox}(V)$	$E_{red}^0(V)$ $((E_{pa} - E_{pc})(mV))$	$E_{onset}^{red}(V)$	IP (eV)	EA (eV)	$E_{gap}$ (eV)
0.81 (80)	0.75	- 0.88 (70)	- 0.81	6.14	4.58	1.56

El potencial d'oxidació  $E_{ox}^0(V)$  és el valor del potencial de semion a  $E_{1/2}$ , que és la semisuma de  $E_{pa} - E_{pc}$   $((0.85 + 0.77)/2 = -0.81 V)$ . D'igual manera es calcula el potencial de reducció  $E_{red}^0(V)$   $((-0.84 + (-0.91))/2 = -0.88 V)$ . Els valor dels potencials *onset* es situen just en el punt on comença l'oxidació i/o la reducció, i els valors d'IP, EA i  $E_{gap}$  es calculen segons les equacions (7) i (8). A la Figura 4.20 s'observen els voltamperogrames amb els valors utilitzats en els càlculs.



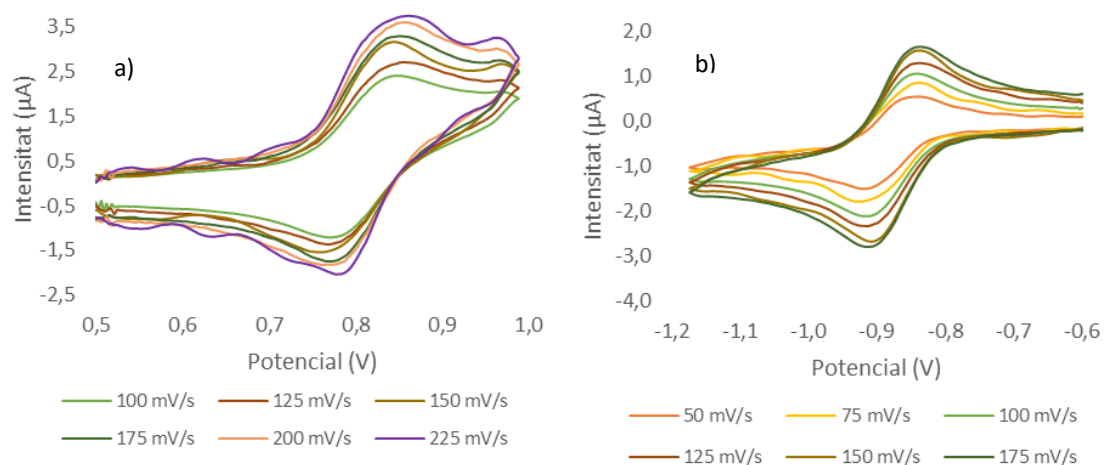
**Figura 4.20.** Voltamperogrames cíclics de l'oxidació (a) i de la reducció (b) del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM en solució de diclorometà (1 mM) i a temperatura ambient amb els valors necessaris per als càlculs dels paràmetres electroquímics (Font: pròpia)

En el radical diNO<sub>2</sub>CzTTM s'observa com la presència del grup NO<sub>2</sub> com a substituent en el nucli del carbazole produeix un augment del potencial estàndard d'oxidació en comparació amb el radical no substituït CzTTM (0.81 V vs 0.52 V) i també comparat amb el radical TTM (0.79 V) [17]. Per contra, el potencial de reducció és menys negatiu que en el cas dels radicals CzTTM i TTM (– 0.88 V en el diNO<sub>2</sub>CzTTM vs – 1.03 V en el CzTTM vs – 1.27 V en el TTM) [17]. Així doncs, el radical diNO<sub>2</sub>CzTTM sembla ser menys fàcilment oxidat i més fàcilment reduït que els radicals CzTTM i TTM.

Pel que fa als valors d'IP, EA i  $E_{\text{gap}}$ , el radical sintetitzat obté uns bons resultats, ja que com s'ha mencionat anteriorment, valors d'IP superiors a 5.0 eV, valors d'EA superiors o propers a 4.0 eV i valors d' $E_{\text{gap}}$  entre 1-2 eV fan que un material sigui potencialment utilitzable com a semiconductor ambipolar. La reversibilitat del procés i el fet que després d'enregistrar varis cicles la resposta es mantingui inalterada, demostra l'alta estabilitat del radical i dels corresponents anió i catió.

A més, tal i com es pot comprovar en la literatura sobre els radicals adductes derivats de l'acoblament entre el carbazole i el TTM, el radical sintetitzat diNO<sub>2</sub>CzTTM també presenta un caràcter amfòter [3].

Finalment, en la Figura 4.21 s'observen els voltamperogrames cíclics d'oxidació i reducció per a diferents velocitats d'escaneig. Es pot veure que en augmentar la velocitat d'escombratge, augmenta també la diferència entre pics ( $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ).



**Figura 4.21.** Voltamperogrames cíclics de l'oxidació (a) i de la reducció (b) del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM a diferents velocitats d'escaneig i a temperatura ambient (Font: pròpia)

## **5. Seguretat i medi ambient**

## 5.1. Mesures de seguretat


### 5.1.1. Mesures bàsiques del laboratori
























Degut a les característiques de les instal·lacions, els productes que s'hi manipulen i les operacions que s'hi realitzen, el treball en un laboratori fa que calgui tenir presents certes normes i mesures de seguretat bàsiques.












- Ús obligatori de bata i ulleres de seguretat.
- Ús de guants a l'hora de manipular qualsevol substància.
- No es permet l'ús de lents de contacte, i en cas de necessitar ulleres s'han de dur davall de les de seguretat.
- Ús obligatori de calçat tancat, pantalons llargs i cabells recollits.
- No es permet fumar, menjar ni beure dins el laboratori.
- Cal treballar al lloc assignat, mantenir-lo net i endreçat i desplaçar-se només quan sigui necessari.
- Les portes d'entrada i sortida del laboratori han d'estar lliures d'obstacles.
- El material s'ha de deixar net i sec un cop s'ha acabat l'experiència al laboratori.
- És molt important saber on estan situats els elements de seguretat: sortides d'emergència, extintors, farmaciola, dutxes d'emergència, renta ulls, etc.
- Cal utilitzar la campana extractora a l'hora de treballar amb substàncies que ho requereixin.
- Cal tenir cura amb els endolls i aparells elèctrics, així com amb el correcte funcionament de la instal·lació i els seus dispositius de seguretat.
- Abans de fer ús de qualsevol producte químic cal llegir l'etiqueta i saber interpretar la informació que s'hi troba (símbols de perillositat, frases de perill (H) i frases de prudència (P)) i consultar si cal les fitxes de seguretat per tal de saber el risc que comporta la seva utilització.
- Cal dipositar els residus a llocs destinats a aquest fi i seguir els procediments adequats per eliminar-los.

### 5.1.2. Mesures associades als productes químics utilitzats

Taula 5.1. Pictogrames, frases H i frases P del reactiu utilitzats.

Producte	Pictogrames	Frases de perill H	Frases de prudència P
1,2-dicloroetà		H225, H302, H304, H315, H319, H331, H335, H350	P202, P210, P301+P312, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P308+P313

Acetat d'etil	 	H225, H319, H336	P210, P312+P370+P378, P403+P233,P403+P235, P501
Acetona	 	H225, H319, H336	P210, P305+P351+P338, P403+P233
Àcid clorhídric 37%	 	H290, H314, H335	P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310
Àcid nítric 100%	 	H271, H290, H314	P210, P260, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310
Carbazole		H400, H410	P273
Carbonat de cesi		H315, H319, H335	P280, P261, P302+P352, P305+P351+P338
Ciclohexà	   	H225, H302, H304,H411	P210, P273, P301+P310, P331
Cloroform	 	H302, H315, H319, H331, H351, H361, H372	P202, P260, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313
Diclorometà	 	H315, H319, H335, H336, H351, H373	P260, P280, P305+P351+P338, P308+P313
Dimetilsulfòxid	-	-	-
Hexà	   	H225, H304, H315, H336, H361, H373, H411	P202, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P308+P313
Hidròxid de tetrabutilamoni		H290, H314	P280, P302+P352, P305+P351+P338, P310

N,N-dimetilformamida	  	H226, H312+H332, H319, H360	P280, P305+P351+P338, P308+P313
p-Cloranil	 	H315, H319, H410	P273, P280, P302+P352, P305+P351+P338
Sílica	-	-	-
Tetrahidrofurà	  	H225, H319, H335, H351	P210, P305+P351+P338, P308+P313, P403+P233
Toluè	  	H225, H304, H315, H336, H361, H373	P210, P280, P302+P352, P308+P313, P331

A l'Annex B s'hi pot consultar la informació corresponent als pictogrames i frases H i P.

## 5.2. Impacte mediambiental

Es conegut que els productes químics generen un impacte important sobre la salut i el medi ambient. Pel nombre i el tipus de residus que es generen en un laboratori, és imprescindible dur a terme un control dels mateixos. Primerament, per a intentar minimitzar-los i, si no és possible, tractar-los i eliminar-los de forma segura. És per això, que cada laboratori o centre ha de tenir establerts uns protocols de gestió de residus.

### 5.2.1. Gestió dels residus

El Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID) del CSIC té establerts i definits uns protocols per a la gestió i eliminació dels residus que genera. Per això, és convenient inventariar tots els possibles residus i classificar-los segons les seves característiques fisicoquímiques, perillositat i tractament i eliminació posterior. També és imprescindible portar un control dels estocs, implantar un sistema de recollida selectiva en funció dels grups de residus establerts, destinar recipients adequats a les característiques dels residus i etiquetar-los correctament.

Centrant-nos en els residus químics produïts catalogats com a perillosos i/o tòxics s'estableixen els següents grups de classificació:

**Taula 5.2.** Classificació dels residus químics perillosos al CSIC (Font: [www.cid.csic.es](http://www.cid.csic.es))

Classificació	Descripció	Residu del projecte
Dissolvents halogenats	Productes líquids orgànics amb un contingut superior al 2% d'algun halogen. Són productes molt tòxics, irritants i en molts casos cancerígens. També les mescles de dissolvents halogenats i no halogenats, sempre que el contingut en halògens de la mescla sigui superior al 2%.	Diclorometà, cloroform, 1,2-dicloroetà
Dissolvents no halogenats	Líquids orgànics amb un contingut inferior al 2% d'algun halogen. Són productes inflamables i tòxics.	Toluè, THF, hexà, ciclohexà, acetona, DMF, acetat d'etil
Solucions aquoses	Dissolucions aquoses de productes orgànics i inorgànics.	Aigua àcida
Àcids	Àcids inorgànics i les seves solucions aquoses concentrades (més del 10% en volum).	-
Olis	Olis minerals derivats de les operacions de manteniment.	-
Sòlids	Sòlids orgànics, inorgànics i material d'un sol ús contaminat.	Síllica
Productes especials	Químics, sòlids o líquids, que per la seva elevada toxicitat o perillositat no poden ser inclosos en els altres grups. També els reactius purs caducats.	Àcid nítric 100%, àcid clorhídric 37%
Vidre contaminat	-	-
Plàstic contaminat	-	-
Citostàtics	Productes cancerígens i mutagènics.	-
Bioperil·losos / sanitaris	-	-
Piles / material electrònic	-	-

Des del moment en que es produeix un residu fins a la seva recollida per part de l'empresa gestora, cal parar especial atenció en l'envasat, l'etiquetat, el transport interior i l'emmagatzematge intern.



## **6. Avaluació econòmica**

En l'avaluació econòmica d'aquest projecte es mostren i detallen els costos associats a la seva realització. Es té en compte el cost relacionat amb el material i reactius utilitzats, el cost d'equipament, el cost energètic i finalment les despeses associades al personal.

## 6.1. Cost de material i reactius

S'inclouen aquí els reactius, dissolvents, àcids i gasos utilitzats, així com el material que ha sigut necessari per a la realització del projecte.

**Taula 6.1.** Cost dels reactius (Font: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

Producte	Unitats	Quantitat	Preu unitat (€)	Preu total (€)
1,2-dicloroetà	1	1 L	132.00	132.00
Acetat d'etil	1	1 L	55.00	55.00
Acetona	1	1 L	43.25	43.25
Àcid clorhídric 37%	1	1 L	28.00	28.00
Àcid nítric 100%	1	1 L	359.00	359.00
Argó gas	1	1 L	154.50	154.50
Carbazole	1	100 g	46.75	46.75
Carbonat de cesi	1	5 g	15.90	15.90
Ciclohexà	1	1 L	62.50	62.50
Cloroform	2	2.5 L	122.00	244.00
Diclorometà	1	1 L	47.00	47.00
Dimetilsulfòxid	1	100 mL	77.00	77.00
Hexà	5	1 L	86.50	432.50
Hidròxid de tetrabutilamoni	1	100 mL	59.00	59.00
N,N-dimetilformamida	1	1 L	83.50	83.50
p-Cloranil	1	5 g	25.00	25.00
Sílica	1	1 kg	124.00	124.00
Tetrahidrofurà	1	1 L	154.00	154.00
Toluè	1	1 L	66.00	66.00
<b>TOTAL</b>				<b>2208.90 €</b>

**Taula 6.2.** Cost dels materials (Font: [www.labcomercial.com](http://www.labcomercial.com); <http://www.letsrab.es>)

Material	Unitats	Preu unitat (€)	Preu total (€)
Baló 250 mL	5	10.58	52.90
Columna de separació 1 L	1	73.50	73.50
Cubeta cromatografia	1	150.82	150.82
Cubeta de quars 10 mm	1	52.00	52.00
Embut Buchner 80 mL	1	24.00	24.00
Embut d'addició 250 mL	1	24.00	24.00
Embut plàstic	2	0.66	1.32
Erlenmeyer 250 mL	5	3.30	16.50
Espàtula	5	1.60	8.00
Goma 1 m	1	4.60	4.60
Iman	1	1.50	1.50
Junta de goma Kitasato	1	2.10	2.10
Matràs aforat 10 mL	5	5.07	25.35
Matràs Kitasato 250 mL	1	24.05	24.05
Pera de goma	1	0.75	0.75
Pesa-substàncies	2	15.65	31.30
Pipeta graduada 5 mL	1	1.85	1.85
Pipeta Pasteur 500 u	1	16.00	16.00
Proveta 10 mL	2	5.55	11.10
Proveta 1000 mL	1	30.07	30.07
Proveta 25 mL	2	5.78	11.56
Proveta 50 mL	1	5.81	5.81
Punta micropipeta 100-1000 µL / 1000 u	1	13.00	13.00
Punta micropipeta 2-200 µL / 1000 u	1	11.70	11.70
Refrigerant de reflux	1	23.88	23.88
Termòmetre -10/100°C	1	10.90	10.90
Tetina de goma	5	0.30	1.50
Tub clorur calci	1	8.29	8.29
Tub capil·lar 75 µl / 100 u	1	3.10	3.10
Vas de precipitats 100 mL	5	2.40	12.00
Vas de precipitats 1000 mL	1	6.80	6.80
Vial 15 mL	10	0.31	3.10
<b>TOTAL</b>			<b>663.35 €</b>

## 6.2. Cost d'equipament

Per al càlcul del cost d'equipament es tenen en compte tots els equips utilitzats en la realització del projecte i el cost de les proves externes realitzades.

Pel que fa als equips, el cost total es calcula tenint en compte la vida útil i el període d'ús dels mateixos. El valor residual es considera nul, ja que se suposa que els equips són utilitzats fins que finalitza la seva vida útil.

$$\text{Cost equip (€)} = \frac{\text{Preu d'adquisició (€)} - \text{Valor residual (€)}}{\text{Vida útil (anys)} \cdot \text{Període d'activitat} \left( \frac{\text{mesos}}{\text{any}} \right)} \quad (9)$$

**Taula 6.3.** Cost dels equips (Font: [www.labcomercial.com](http://www.labcomercial.com))

Equip	Preu d'adquisició (€)	Vida útil (anys)	Període d'activitat (mesos/any)	Cost total (€)
Balança analítica	1020.00	10	4	25.50
Balança granataria	53.00	10	4	1.77
Agitador magnètic calefactor	185.00	10	4	4.63
Estufa	1060.00	10	4	26.50
Rotavapor	2470.00	10	4	61.75
Espectrofotòmetre UV/Vis	4085.00	10	4	102.13
Micropipeta 100-1000 µL	102.00	5	4	2.55
Micropipeta 20-200 µL	102.00	5	4	2.55
<b>TOTAL</b>				<b>227.38 €</b>

El cost de les proves externes es calcula segons les tarifes dels serveis d'utilització dels serveis. Els anàlisis per espectroscòpia IR, EPR i H-RMN s'han dut a terme a les instal·lacions de l'IQA-CSIC, mentre que l'espectroscòpia de masses ESI-HRMS, la voltamperometria cíclica i els estudis de fluorescència s'han realitzat a la Universitat de Barcelona.

**Taula 6.4.** Cost dels serveis externs (Font: <http://www.iqac.csic.es>; <http://www.ub.edu/finances>)

Servei	Nombre de mostres	Temps emprat (min)	Preu/hora (€) Preu/mostra (€)	Cost (€)
EPR	2	30	10.00	10.00
ESI-HRMS	2	-	96.80	193.60
Espectroscòpia IR	5	5	10.00	4.17
Fluorescència	2	60	8.91	17.82
H-RMN	3	2	10.00	1.00
Voltamperometria cíclica	2	-	33.50	67.00
<b>TOTAL</b>				<b>293.59 €</b>

### 6.3. Cost energètic

Per al càlcul de la despesa en electricitat es té en compte només la potència consumida segons els equips i aparells utilitzats, aplicant-hi l'impost sobre l'electricitat del 5.11269632% i l'I.V.A del 21%. Es desestima el cost associat a la potència contractada i al lloguer del comptador, ja que s'assumeix que aquesta despesa és fixa i, per tant, és independent a la realització d'aquest projecte.

S'estableix una potència contractada normalitzada de 14.49 kW i un cost associat fix de 0.140439 €/kWh.

**Taula 6.5.** Cost energètic

Despeses	Potència (W)	Ús (h)	Cost (€)
Potència consumida			
Balança analítica	20	5	0.01
Balança granatària	60	1	+ 0.01
Agitador / calefactor	750	30	+ 3.16
Estufa	2400	80	+ 26.96
Rotavapor	100	30	+ 0.42
Espectrofotòmetre UV/Vis	180	20	+ 0.51
			31.07
Impost sobre l'electricitat (5.11269632% x 31.07 €)			+ 1.59
			32.66
I.V.A (21% x 32.66 €)			+ 6.86
<b>TOTAL</b>			<b>39.52 €</b>

## 6.4. Cost de personal

El cost de la mà d'obra es correspon a la feina d'un enginyer químic júnior i a la d'un llicenciat superior en tasques de guiatge i supervisió del projecte.

El Conveni General de la Indústria Química [12] estableix diferents grups professionals en funció dels coneixements, autonomia, complexitat i responsabilitat dels treballadors, així com els salaris mínims corresponents. Seguint aquests criteris un enginyer químic júnior pertany al grup professional 6 i li correspon un salari mínim de 24 814,34 €/any i un llicenciat superior pertany al grup 8 amb un salari mínim de 38 231.33 €/any.

Per al càlcul es considera que el cost laboral és el sou brut del treballador més la Seguretat Social (SS) (32% del sou brut) a càrrec de l'empresa, i que les hores de treball anual són 1 736 h.

**Taula 6.6.** Cost de personal

Personal	Salari brut anual (€/any)	Salari per hora (€/h)	Hores treballades (h)	Salari total (€)	SS empresa	Cost de personal (€)
Enginyer químic júnior	24 814,34	14.29	240	3 429.60	1 097.47	4 527.07
Llicenciat superior	38 231.33	22.02	80	1 761.60	563.71	2 325.31
<b>TOTAL</b>						<b>6852.38 €</b>

## 6.5. Cost total

S'entén per a cost total la suma dels costos abans desglossats. En la taula següent s'observa que la major part de les despeses recauen sobre el cost associat al personal, seguit del cost dels materials i reactius, i a bastanta diferència queden els costos d'equipament i els energètics.

**Taula 6.7.** Cost total del projecte

Tipus	Cost (€)	%
Cost de materials i reactius	2 872.25	27.93
Cost d'equipament	520.97	5.07
Cost energètic	39.52	0.38
Cost de personal	6 852.38	66.62
<b>TOTAL</b>	<b>10 285.12 €</b>	

## Conclusions

En aquest apartat es valora l'assoliment dels objectius plantejats inicialment tenint en compte els resultats obtinguts. Se'n desprenen les següents conclusions:

- S'han sintetitzat amb èxit els radicals lliures diNO<sub>2</sub>CzDTM i diNO<sub>2</sub>CzTTM, amb un rendiment de reacció del 77.27% i 86.27% respectivament, i mitjançant IR, H-RMN i ESI-HRMS s'han caracteritzat.
- Mitjançant espectroscòpia UV-Vis s'ha seguit el procés de reducció dels dos radicals als corresponents anions i s'han registrat els espectres d'absorció en dissolvents de diferents polaritats. S'ha demostrat que els dissolvents amb una major polaritat presenten bandes més energètiques que els menys polars i s'ha discutit la desviació batocròmica que presenten.
- S'han enregistrat els espectres d'emissió fluorescent dels dos radicals en diferents dissolvents i s'ha calculat el rendiment quàntic d'aquests. S'ha observat una lleu emissió de llum fluorescent en els dos radicals i s'ha discutit el comportament observat d'acord amb el procés *quenching* de la fluorescència.
- A partir dels espectres EPR obtinguts s'ha corroborat el caràcter radicalari dels dos compostos sintetitzats. S'ha demostrat que la densitat d'espín està localitzada principalment sobre el carboni central, fet que indica que la distribució de l'orbital està localitzada al voltant del d'aquest carboni i no està gaire influenciada per la presència de l'anell de carbazole.
- Els estudis de voltamperometria cíclica han mostrat els processos d'oxidació i reducció dels dos radicals. Els resultats obtinguts han fet palesa la irreversibilitat del catió format en l'oxidació del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM, contàriament a la reversibilitat i estabilitat que presenten tant el catió com l'anió format en el radical diNO<sub>2</sub>CzTTM.
- S'han establert les normes bàsiques de treball en un laboratori i s'han especificat els símbols de perillositat i les frases H i P dels productes químics utilitzats, així com l'impacte que generen i el protocol de gestió de residus que el centre on s'ha treballat té establert.
- S'ha realitzat l'avaluació econòmica del projecte tenint en compte els costos associats al material i reactius utilitzats, el cost d'equipament, el cost energètic i les despeses associades al personal. Es demostra que la major part de les despeses d'aquest projecte recauen sobre el personal (66.62 %) i els materials i reactius (27.93 %).

Donat els resultats obtinguts, es pot concloure que els dos radicals lliures sintetitzats es postulen com a bons candidats per a actuar com a materials semiconductors en dispositius electrònics, gràcies a les propietats fisicoquímiques que presenten.

## Bibliografia

### Bibliografia citada

- [1] "Tris(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II)". Omic.Org.  
<https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/085.html>.
- [2] Ballester, Manuel, Juan Riera-Figueras, Juan Castaner, Carlos Badfa, and Jose M. Monso. 1971. "Inert Carbon Free Radicals. I. Perchlorodiphenylmethyl and Perchlorotriphenylmethyl Radical Series." *Journal of the American Chemical Society* 93 (9). American Chemical Society:2215–25.
- [3] Castellanos, Sonia, Dolores Velasco, Francisco López-Calahorra, Enric Brillas, and Luis Julia. 2008. "Taking Advantage of the Radical Character of tris(2,4,6-Trichlorophenyl) Methyl to Synthesize New Paramagnetic Glassy Molecular Materials." *Journal of Organic Chemistry* 73 (10):3759–67.
- [4] Castellanos, Sonia, Valentas Gaidelis, Vygtintas Jankauskas, Juozas V. Grazulevicius, Enric Brillas, Francisco López-Calahorra, Luis Juliá, and Dolores Velasco. 2010. "Stable Radical Cores: A Key for Bipolar Charge Transport in Glass Forming Carbazole and Indole Derivatives." *Chemical Communications* 46 (28). The Royal Society of Chemistry:5130.
- [5] Crosby, Glenn A., and James N. Demas. 1971. "Measurement of Photoluminescence Quantum Yields." *The Journal of Physical Chemistry* 75 (8). American Chemical Society:991–1024.
- [6] Dong, Shengzhi, Ablikim Obolda, Qiming Peng, Yadong Zhang, Seth Marder, and Feng Li. 2017. "Multicarbazolyl Substituted TTM Radicals: Red-Shift of Fluorescence Emission with Enhanced Luminescence Efficiency." *Materials Chemistry Frontiers* 1 (10). The Royal Society of Chemistry:2132–35.
- [7] Fajarí, Lluís, Robert Papoular, Marta Reig, Enric Brillas, José Luis Jorda, Oriol Vallcorba, Jordi Rius, Dolores Velasco, and Luis Juliá. 2014. "Charge Transfer States in Stable Neutral and Oxidized Radical Adducts from Carbazole Derivatives." *The Journal of Organic Chemistry* 79 (4). American Chemical Society:1771–77.
- [8] Gilabert, Alejandra, Lluís Fajarí, Ignasi Sirés, Marta Reig, Enric Brillas, Dolores Velasco, Josep M. Anglada, and Luis Juliá. 2017. "Twisted Intramolecular Charge Transfer in a Carbazole-Based Chromophore: The Stable [(4-N-Carbazolyl)-2,3,5,6-tetrachlorophenyl]bis(2,3,5,6-Tetrachlorophenyl)methyl Radical." *New Journal of Chemistry* 41 (16). The Royal Society of Chemistry:8422–30.
- [9] Gomberg, M. 1900. "An Instance Of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl." *Journal of the American Chemical Society* 22 (11):757–71.



- [10] Gratt, Jason, and Robert E. Cohen. 1997. "Synthesis of Block Copolymers Containing Pendant Carbazole Groups via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization." American Chemical Society.
- [11] Leary J.J., Holler F. James, and D.A. SKOOG. 1998. "Espectrometría Visible Y Ultravioleta." Principios De Análisis Instrumental, 353–67.
- [12] Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. 2014. "Boletín Oficial Del Estado." BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO Miércoles 19 de Julio de 2014 Sec. de Julio de 2014 Sec., 60502–11.
- [13] Ramirez, Jorge, Victoria Alcázar, Autores Victoria, Alcázar Montero, and Jorge Ramírez García. 2014. "Polímeros Para Aplicaciones Fotovoltaicas." Revista de Plásticos Modernos 109:25–30.
- [14] Ramirez, Jorge, Victoria Alcázar, Autores Victoria, Alcázar Montero, and Jorge Ramírez García. 2014. "Polímeros Para Aplicaciones Fotovoltaicas." Revista de Plásticos Modernos 109:25–30.
- [15] Shirakawa, Hideki, J Louis, and Alan G Macdiarmid. 1977. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogene Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>." J. C. S. Chem. Comm, 578–80.
- [16] Torres, Camargo. n.d. "Celdas Solares Orgánicas : Energía Alternativa Ecológica." Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, 7–9.
- [17] Velasco, Dolores, Sonia Castellanos, Marc López, Francisco López-calahorra, and Enric Brillas. 2007. "Red Organic Light-Emitting Radical Adducts of Carbazole and Tris (2,4,6-Trichlorotriphenyl ) Methyl Radical That Exhibit High Thermal Stability and," 1–24.

### Bibliografia consultada

- Campoy-Quiles, Mariano. 2014. "Células\_solares\_plásticas-Campoy REF 2014." Revista Española de Física 28 (1):7–12.
- Fichas De Datos De Seguridad | Carl Roth. 2018. Carlroth. <https://www.carlroth.com/en/en>.
- Freudenrich, Craig. 2005. "How OLEDs Work | HowStuffWorks." 2005. <https://electronics.howstuffworks.com/oled.htm>.
- Geffroy, Bernard, Philippe le Roy, and Christophe Prat. 2006. "Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies." Polymer International 55 (6). Wiley-Blackwell:572–82.
- Harris, Daniel C., Salvador Alegret, Elisabeth. Bosch, and Coral. Barrachina. 2006. "Anàlisi Química Quantitativa." Reverté.

Hicks, Robin. 2011. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Wiley.

Institut De Química Avançada De Catalunya. 2018. Iqac.Csic. <http://www.iqac.csic.es/>.

Instituto Nacional De Seguridad E Higiene En El Trabajo (INSHT). 2018. Insht. <http://www.insht.es/>.

Kang, Youngho, Sang Ho Jeon, Youngmi Cho, and Seungwu Han. 2016. "Ab Initio Calculation of Ionization Potential and Electron Affinity in Solid-State Organic Semiconductors." *Physical Review B* 93 (3):1–7.

Kissinger, Peter T., and William R. Heineman. 1983. "Cyclic Voltammetry". *Journal Of Chemical Education* 60 (9): 702.

Letslab: Material De Laboratorio, Productos Químicos, Equipos Y Suministros Para Laboratorio. 2018. Letslab. <http://www.letslab.es>.

Mas-Torrent, Marta, and Concepció Rovira. 2009. "Transistores de Efecto de Campo Basados En Moléculas Orgánicas (OFETs)." *Anales de La Real Sociedad Española de Química* 105 (1):18–24.

Patel, Bhrijesh N, and Mrugesh M Prajapati. 2014. "OLED: A Modern Display Technology." *International Journal of Scientific and Research Publications* 4 (1):2250–3153.

Pei Zhao (University of California, Davis). 2017. "EPR: Interpretation - Chemistry LibreTexts." [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic\\_Resonance\\_Spectroscopies/Electron\\_Paramagnetic\\_Resonance/EPR%3A\\_Interpretation](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Interpretation).

Quiroga, Amanda. 2017. "Cyclic Voltammetry - Chemistry LibreTexts." [https://chem.libretexts.org/Core/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Cyclic\\_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry).

Reese, Colin, Mark Roberts, Mang-mang Ling, and Zhenan Bao. 2004. "Organic Thin Film Transistors." *Materials Today* 7 (9). Elsevier Ltd:20–27.

Sigma-Aldrich: Analytical, Biology, Chemistry & Materials Science Products And Services. 2018. Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/>.

Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Stanley R. Crouch. 2008. "Principios de Análisis Instrumental." 6th ed. Cengage Learning.

Sun, Yanming, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. 2005. "Advances in Organic Field-Effect Transistors." *Journal of Materials Chemistry* 15 (1):53-65.

Swist, A. 2012. "Organic Semiconductors – Materials of the Future?" *Chemik* 4 (4):293–96.

Tienda Online De Material De Laboratorio - LAB Comercial - Material De Laboratorio. 2018. Labcomercial. <https://www.labcomercial.com/es/>.

Üreña Núñez, F. “Aplicación de La Resonancia Paramagnética Electrónica a La Dosimetría de Las Radiaciones Ionizantes.” Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 59–65.

Yamashita, Yoshiro. 2009. “Organic Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors.” Science and Technology of Advanced Materials 10 (2). Taylor & Francis:24313.

## Annex A: Espectres IR i H-RMN dels radicals sintetitzats

### A1. Síntesi del 3,6-dinitrocarbazole (diNO<sub>2</sub>Cz)

V\_H\_\_PROTON\_V400\_06Oct17\_01  
V\_H\_\_

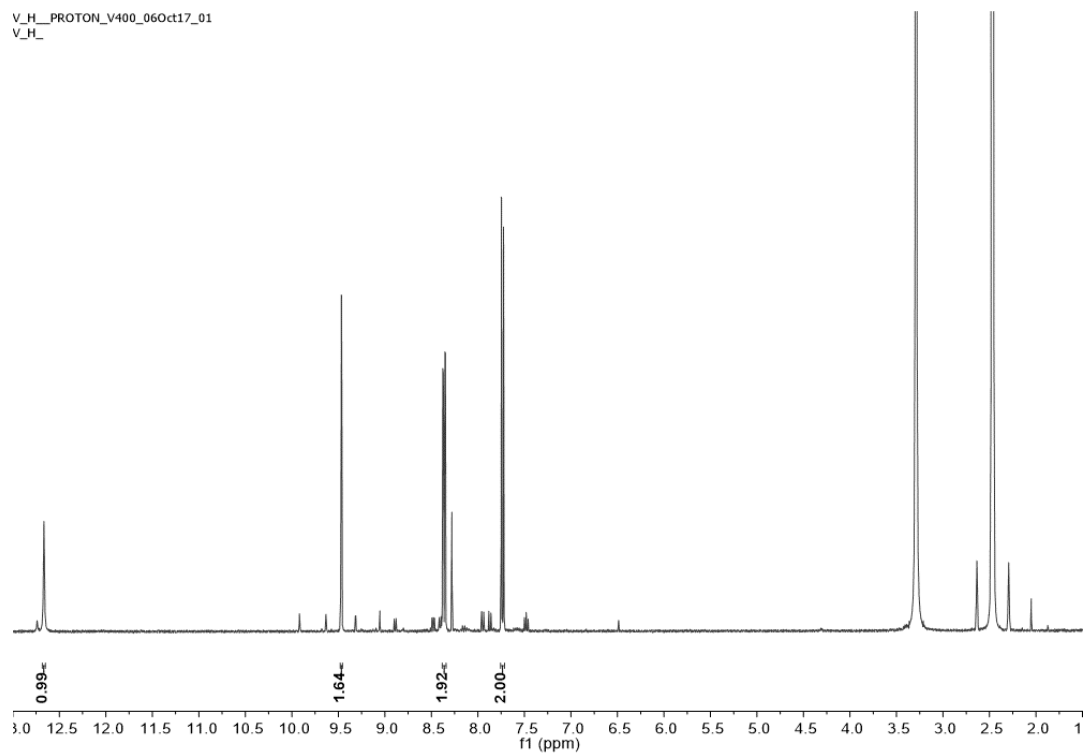


Figura A.1. Espectre H-RMN del diNO<sub>2</sub>Cz (Font: pròpia)

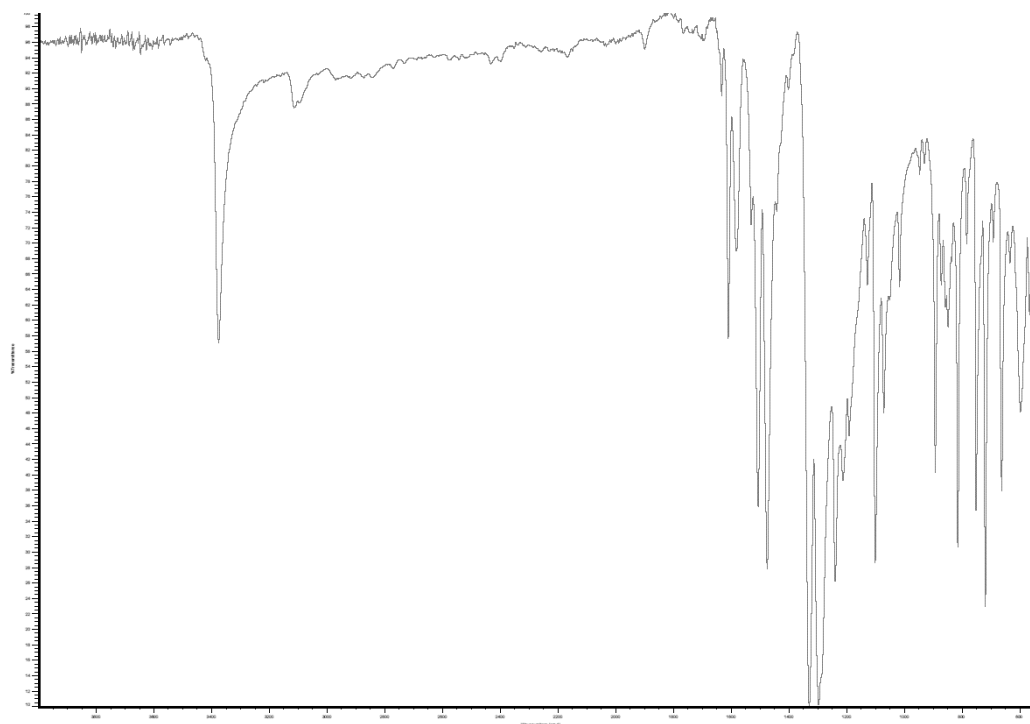


Figura A.2. Espectre IR del diNO<sub>2</sub>Cz (Font: pròpia)

## A2. Síntesi del radical DTM

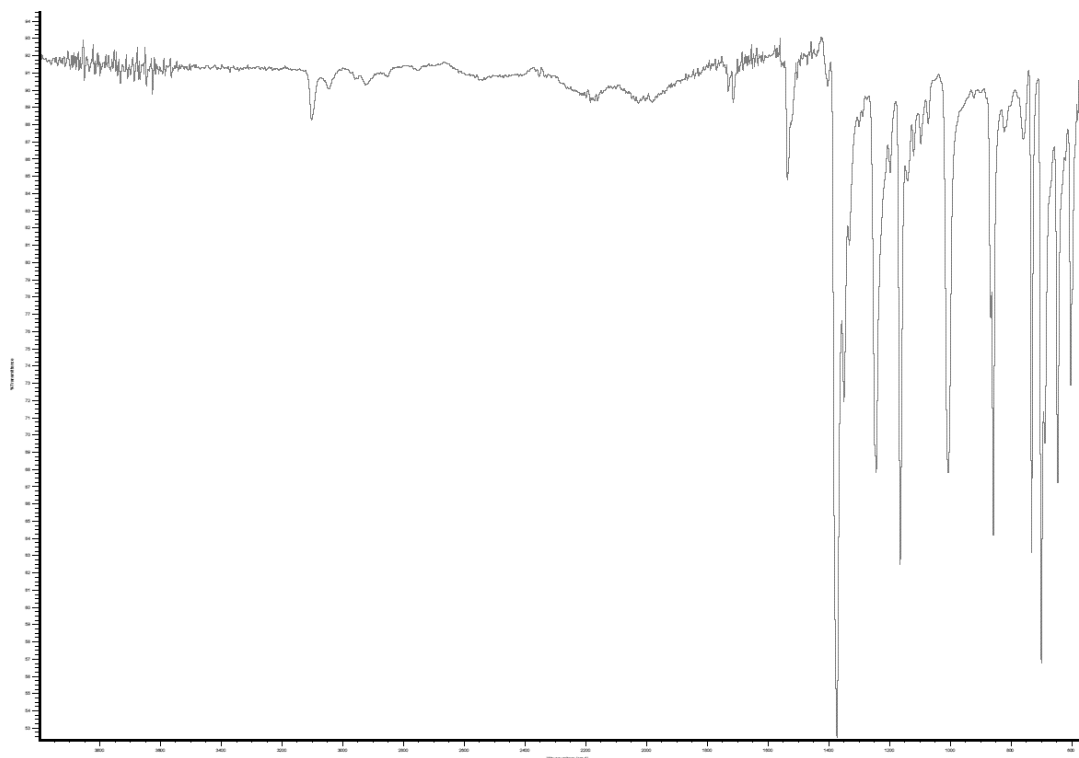


Figura A.3. Espectre IR del DTM (Font: pròpia)

## A3. Síntesi de l'αH-diNO<sub>2</sub>CzDTM

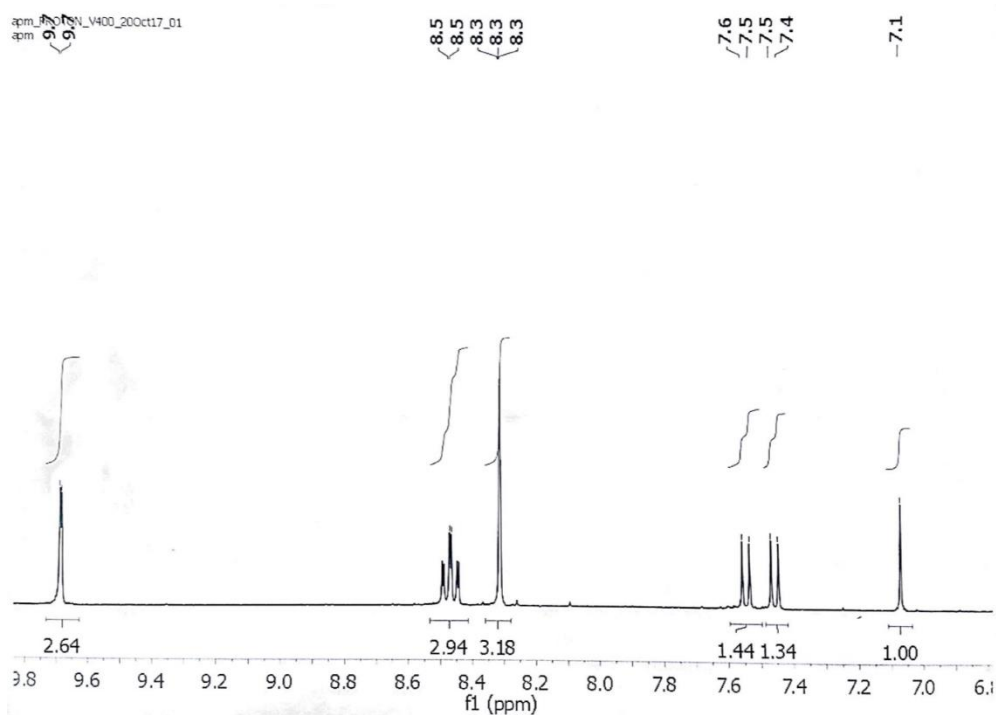
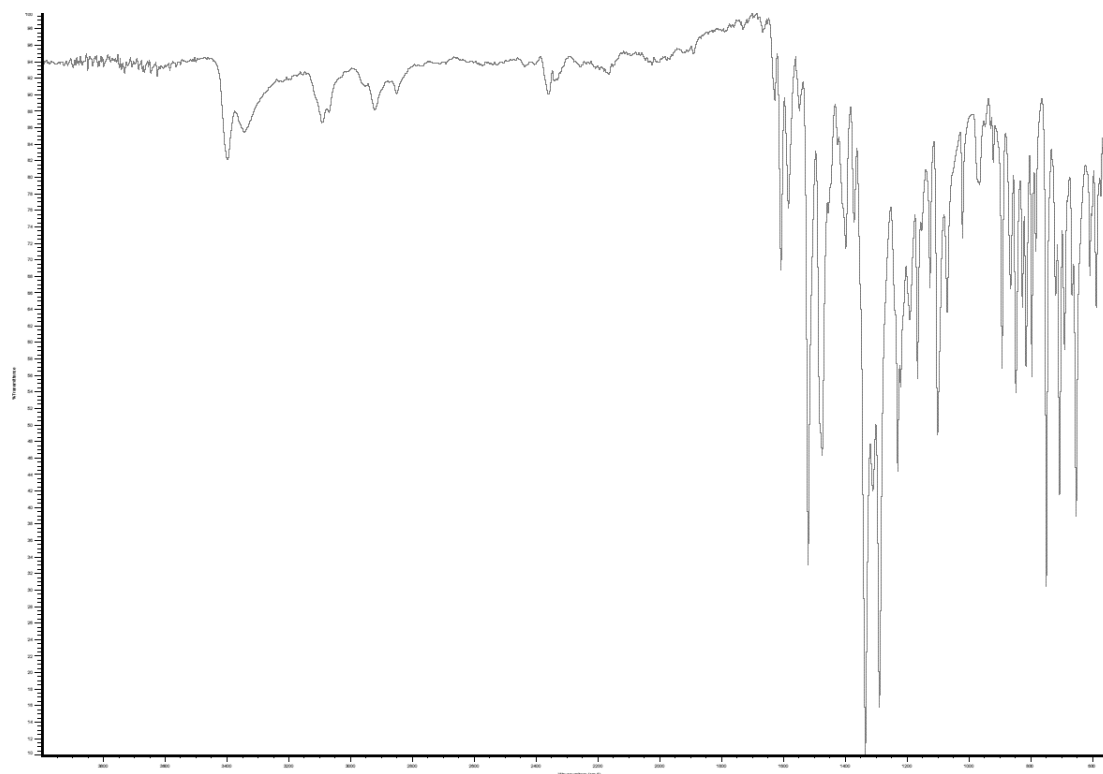
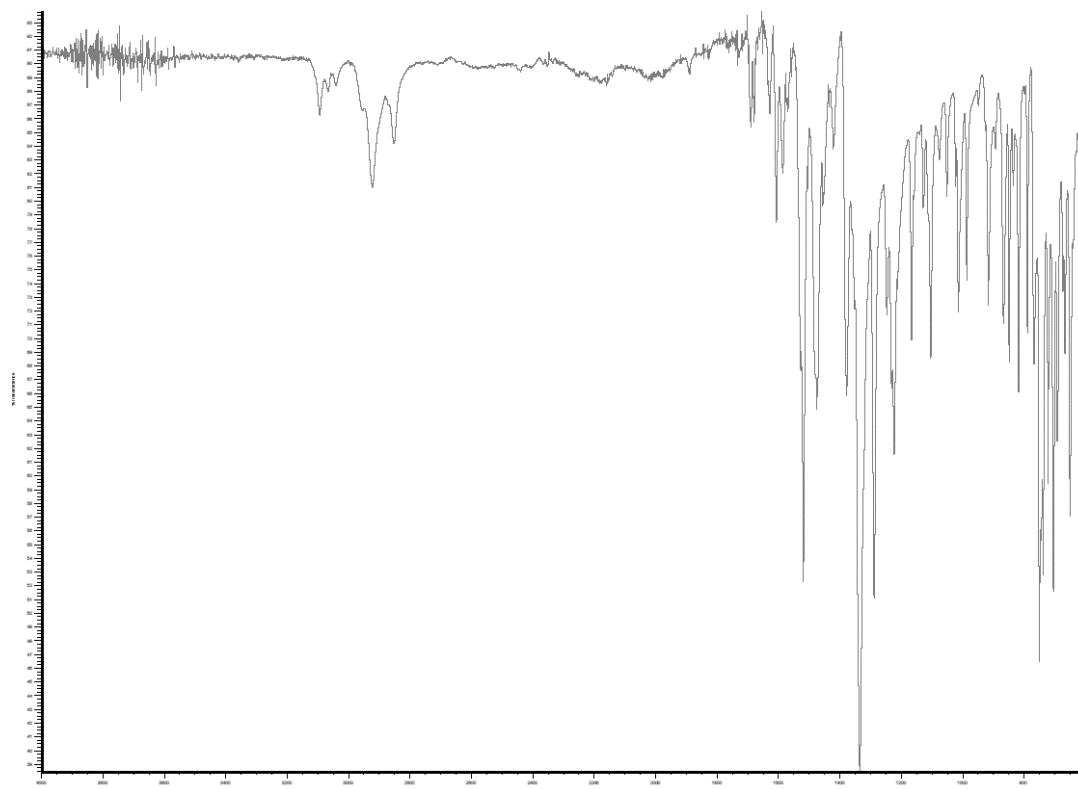


Figura A.4. Espectre H-RMN de l'αH-diNO<sub>2</sub>CzDTM (Font: pròpia)



**Figura A.5.** Espectre IR de l'αH-diNO<sub>2</sub>CzDTM (Font: pròpia)

#### A4. Síntesi del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM



**Figura A.6.** Espectre IR del radical diNO<sub>2</sub>CzDTM (Font: pròpia)

## A5. Síntesi de l' $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM

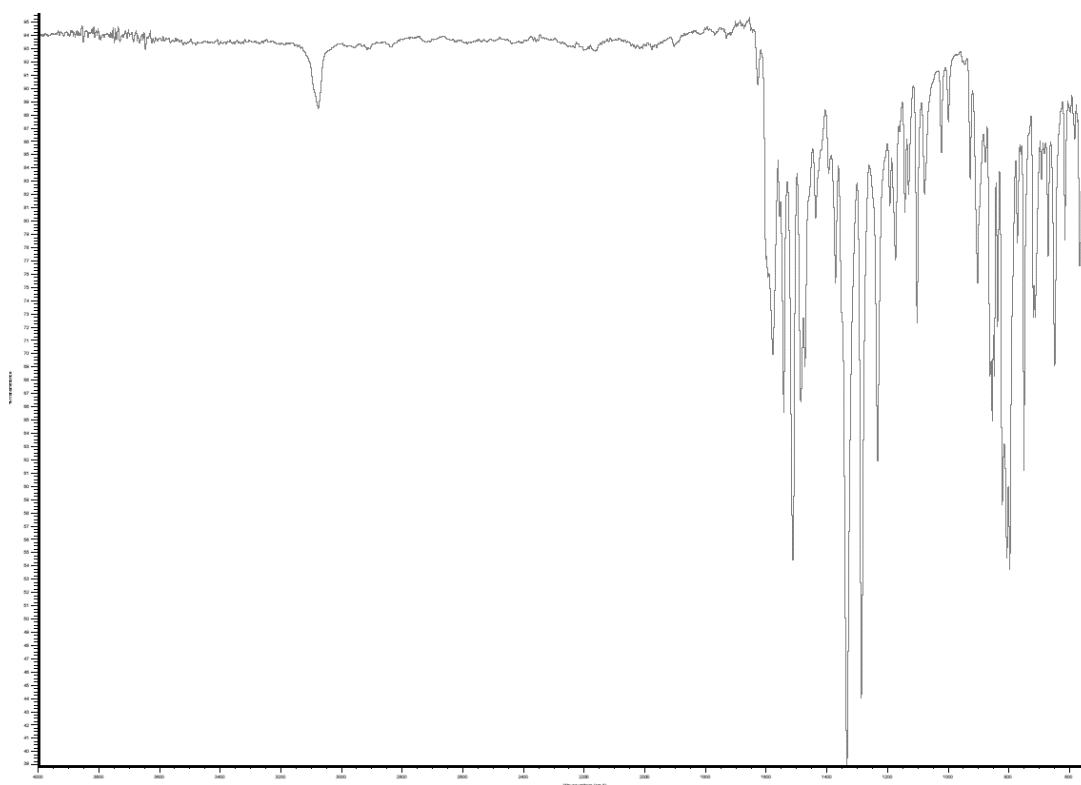


Figura A.7. Espectre IR de l' $\alpha$ H-diNO<sub>2</sub>CzTTM (Font: pròpia)

## A6. Síntesi del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM

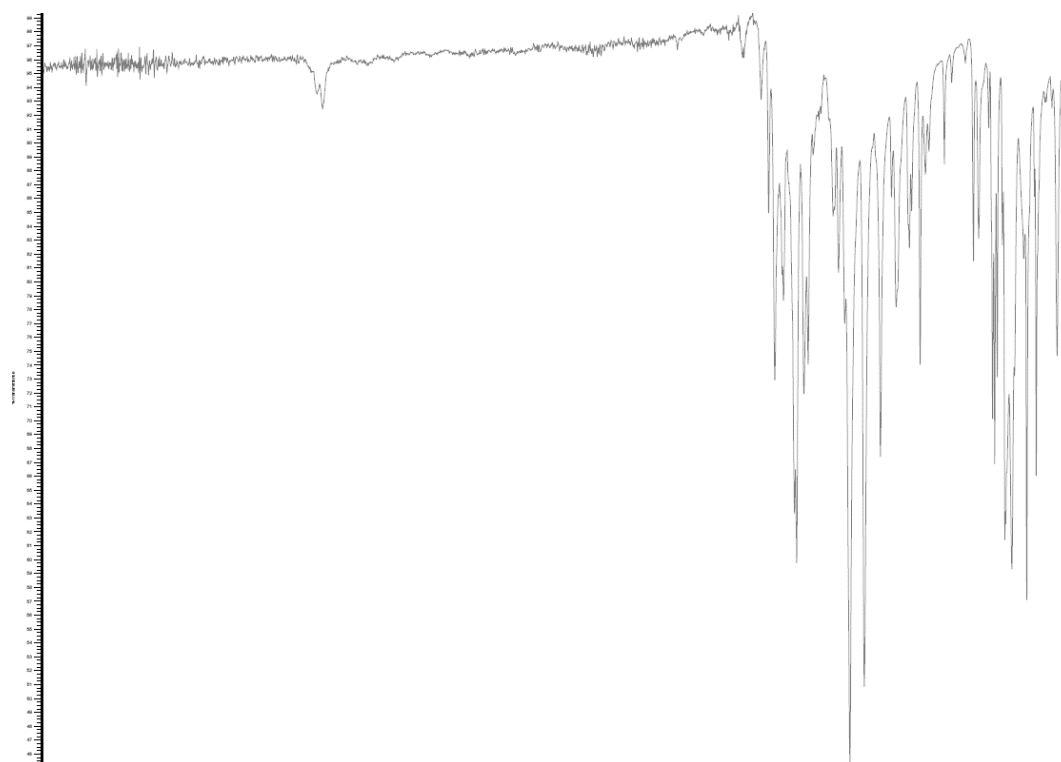











Figura A.8. Espectre IR del radical diNO<sub>2</sub>CzTTM (Font: pròpia)

## Annex B: Prevenció i seguretat al laboratori

### B1. Pictogrames de perillositat

Taula B.1. Pictogrames de perillositat dels productes químics (Font: [www.xtec.cat](http://www.xtec.cat))

	<b>Explosiu:</b> aquest símbol alerta que el producte pot explotar al contacte amb una flama, espurna, electricitat estàtica, sota efecte de la calor, en contacte amb altres productes, per fregaments, xocs, fricció, etc.		<b>Toxicitat aguda:</b> el producte genera efectes adversos per a la salut, fins i tot en petites dosis, i amb conseqüències immediates. En entrar en contacte amb aquest es poden sentir náusees, vòmits, mals de cap, pèrdua de coneixement. En un cas extrem, pot causar la mort.
	<b>Inflamable:</b> el producte comença a cremar de forma molt fàcil, fins i tot per sota de 0 °C, al contacte amb una flama, espurna, electricitat estàtica, per calor o fricció, etc.		<b>Irritació cutània:</b> advertiment dels efectes adversos que el producte pot provocar en dosis altes (irritació en ulls, gola, nas i pell, al·lèrgies cutànies, somnolència o vertigen)
	<b>Comburent:</b> són productes rics en oxigen que en contacte amb altres substàncies, sobretot inflamables, poden provocar, avivar o agreujar un incendi o una explosió.		<b>Perillós per aspiració:</b> aquests productes poden arribar a l'organisme per inhalació i causar efectes negatius molt diversos i molt greus a llarg termini (efectes cancerígens, mutàgens, tòxics per a la reproducció, greus efectes sobre els pulmons, al·lèrgies respiratòries, etc.)
	<b>Gas:</b> el dibuix de la bombona assenyalava que és un envàs amb gas a pressió. Alguns poden explotar amb la calor, com els gasos comprimits, líquats o dissolts. Els líquats refrigerats poden causar cremades o ferides criogèniques, en estar a molt baixa temperatura.		<b>Perillós per al medi ambient aquàtic:</b> el producte provoca efectes nefastos per als organismes del medi aquàtic (peixos, crustacis, algues, altres plantes aquàtiques, etc.).
	<b>Corrosiu:</b> el producte pot atacar o destruir metalls i causar danys irreversibles a la pell, ulls o altres teixits vius, en cas de contacte o projecció.		



## B2. Frases de perill H

**Taula B.2.** Indicacions de perills físics (esquerra), perills per a la salut humana (dreta) i perills per al medi ambient (a baix) (Font: [www.insht.es](http://www.insht.es))

Frases	Indicación de peligro	Frases	Indicación de peligro
H200	Explosivo inestable.	H300	Mortal en caso de ingestión
H201	Explosivo; peligro de explosión en masa.	H301	Tóxico en caso de ingestión.
H202	Explosivo; grave peligro de proyección.	H302	Nocivo en caso de ingestión.
H203	Explosivo; peligro de incendio, de onda expansiva o de proyección.	H304	Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.
H204	Peligro de incendio o de proyección.	H310	Mortal en contacto con la piel.
H205	Peligro de explosión en masa en caso de incendio.	H311	Tóxico en contacto con la piel.
H220	Gas extremadamente inflamable.	H312	Nocivo en contacto con la piel.
H221	Gas inflamable.	H314	Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
H222	Aerosol extremadamente inflamable.	H315	Provoca irritación cutánea.
H223	Aerosol inflamable.	H317	Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
H224	Líquido y vapores extremadamente inflamables.	H318	Provoca lesiones oculares graves.
H225	Líquido y vapores muy inflamables.	H319	Provoca irritación ocular grave.
H226	Líquidos y vapores inflamables.	H330	Mortal en caso de inhalación.
H228	Sólido inflamable.	H331	Tóxico en caso de inhalación.
H240	Peligro de explosión en caso de calentamiento.	H332	Nocivo en caso de inhalación.
H241	Peligro de incendio o explosión en caso de calentamiento.	H334	Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación.
H242	Peligro de incendio en caso de calentamiento.	H335	Puede irritar las vías respiratorias.
H250	Se inflama espontáneamente en contacto con el aire.	H336	Puede provocar somnolencia o vértigo.
H251	Se calienta espontáneamente; puede inflamarse.	H340	Puede provocar defectos genéticos (1) .
H252	Se calienta espontáneamente en grandes cantidades; puede inflamarse.	H341	Se sospecha que provoca defectos genéticos (1).
H260	En contacto con el agua desprende gases inflamables que pueden inflamarse espontáneamente.	H350	Puede provocar cáncer (1).
H261	En contacto con el agua desprende gases inflamables.	H351	Se sospecha que provoca cáncer (1).
H270	Puede provocar o agravar un incendio; comburente.	H360	Puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto (1)(2).
H271	Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente.	H361	Se sospecha que perjudica la fertilidad o daña al feto (1)(2).
H272	Puede agravar un incendio; comburente.	H362	Puede perjudicar a los niños alimentados con leche materna.
H280	Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.	H370	Provoca daños en los órganos (1)(3).
H281	Contiene un gas refrigerado; puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas.	H371	Puede provocar daños en los órganos (1)(3).
H290	Puede ser corrosivo para los metales.	H372	Provoca daños en los órganos (3) tras exposiciones prolongadas o repetidas (1).
H400	Muy tóxico para los organismos acuáticos.	H373	Puede provocar daños en los órganos (3) tras exposiciones prolongadas o repetidas (1).
H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.	<p>(1) Indíquese la vía de exposición si se ha demostrado concluyentemente que el peligro no se produce por ninguna otra vía.</p> <p>(2) Indíquese el efecto específico si se conoce.</p> <p>(3) Indíquense todos los órganos afectados, si se conocen.</p>	
H411	Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.		
H412	Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.		
H413	Puede ser nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.		

## B3. Frases de prevenció P

Taula B.3. Frases P generals (a dalt) i de prevenció (a baix) (Font: [www.insht.es](http://www.insht.es))

Frases	Consejo de prudencia
P101	Si se necesita consejo médico, tener a mano el envase o la etiqueta.
P102	Mantener fuera del alcance de los niños.
P103	Leer la etiqueta antes del uso.

Frases	Consejo de prudencia
P201	Pedir instrucciones especiales antes del uso.
P202	No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.
P210	Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes (El fabricante o el proveedor especificarán las fuentes de ignición aplicables). No fumar.
P211	No pulverizar sobre una llama abierta u otra fuente de ignición.
P220	Mantener o almacenar alejado de la ropa o materiales combustibles. (El fabricante o el proveedor especificarán los materiales incompatibles)
P221	Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materias combustibles (El fabricante o el proveedor especificarán los materiales incompatibles)
P222	No dejar que entre en contacto con el aire.
P223	Mantener alejado de cualquier posible contacto con el agua, pues reacciona violentamente y puede provocar una llamarada.
P230	Mantener humedecido con (El fabricante o el proveedor especificarán los materiales apropiados)
P231	Manipular en gas inerte.
P232	Proteger de la humedad.
P233	Mantener el recipiente herméticamente cerrado. (Si el producto es volátil y puede generar una atmósfera peligrosa)
P234	Conservar únicamente en el recipiente original.
P235	Mantener en lugar fresco.
P240	Conectar a tierra/enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción. (Si el producto tiene sensibilidad electrostática o puede generar una atmósfera peligrosa)
P241	Utilizar un material eléctrico, de ventilación o de iluminación antideflagrante. (El fabricante o el proveedor especificarán otros equipos)
P242	Utilizar únicamente herramientas que no produzcan chispas.
P243	Tomar medidas de precaución contra descargas electrostáticas.
P244	Mantener las válvulas de reducción limpias de grasa y aceite.
P250	Evitar la abrasión/el choque/la fricción. (El fabricante o el proveedor especificarán lo que constituye un manejo descuidado)
P251	Recipiente a presión: no perforar ni quemar, aun después del uso.

P260	No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/ el aerosol. (El fabricante o el proveedor especificarán las condiciones aplicables)
P261	Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/ el aerosol. (El fabricante o el proveedor especificarán las condiciones aplicables)
P262	Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa.
P263	Evitar el contacto durante el embarazo/la lactancia.
P264	Lavar se concienzudamente tras la manipulación. (El fabricante o el proveedor especificarán las partes del cuerpo que hay que lavar tras la manipulación)
P270	No comer, beber ni fumar durante su utilización.
P271	Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.
P272	Las prendas de trabajo contaminadas no podrán sacarse del lugar de trabajo.
P273	Evitar su liberación al medio ambiente. (Si no es éste su uso previsto)
P280	Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección. (El fabricante o el proveedor especificarán el tipo de equipo)
P281	Utilizar el equipo de protección individual obligatorio.
P282	Llevar guantes que aislen del frío/gafas/máscara.
P283	Llevar prendas ignífugas/resistentes al fuego/resistentes a las llamas.
P284	Llevar equipo de protección respiratoria. (El fabricante o el proveedor especificarán el tipo de equipo)
P285	En caso de ventilación insuficiente, llevar equipo de protección respiratoria. (El fabricante o el proveedor especificarán el tipo de equipo)
P231+ P232	Manipular en gas inerte. Proteger de la humedad.
P235+ P410	Conservar en un lugar fresco. Proteger de la luz del sol.



Taula B.4. Frases P de resposta (Font: www.insht.es) (continua)

Frases	Consejo de prudencia	P370*	En caso de incendio:
P301*	EN CASO DE INGESTIÓN:	P371*	En caso de incendio importante y en grandes cantidades:
P302*	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL:	P372	Riesgo de explosión en caso de incendio.
P303*	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo):	P373	NO luchar contra el incendio cuando el fuego llega a los explosivos.
P304*	EN CASO DE INHALACIÓN:	P374	Luchar contra el incendio desde una distancia razonable, tomando las precauciones habituales.
P305*	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS:	P375	Luchar contra el incendio a distancia, dado el riesgo de explosión.
P306*	EN CASO DE CONTACTO CON LA ROPA:	P376	Detener la fuga, si no hay peligro en hacerlo.
P307*	EN CASO DE exposición:	P377	Fuga de gas en llamas: No apagar, salvo si la fuga puede detenerse sin peligro.
P308*	EN CASO DE exposición manifiesta o presunta:	P378	Utilizar (el fabricante o el proveedor especificarán los medios apropiados, si el agua hace que aumente el riesgo) para apagarlo
P309*	EN CASO DE exposición o malestar:	P380	Evacuar el área.
P310	Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.	P381	Eliminar todas las fuentes de ignición si no hay peligro en hacerlo.
P311	Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.	P390	Absorber el vertido para que no dañe otros materiales
P312	Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico en caso de malestar.	P391	Recoger el vertido.
P313	Consultar a un médico.	P301 +P310	EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.
P314	Consultar a un médico en caso de malestar.	P301 +P312	EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico si se encuentra mal.
P315	Consultar a un médico inmediatamente.	P301 +P330 +P331	EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.
P320	Se necesita urgentemente un tratamiento específico (ver Referencia a instrucciones de primeros auxilios en esta etiqueta).	P302 +P334	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Sumergir en agua fresca/aplicar compresas húmedas.
P321	Se necesita un tratamiento específico (ver Referencia a instrucciones de primeros auxilios en esta etiqueta).		
P322	Se necesitan medidas específicas (ver Referencia a instrucciones de primeros auxilios en esta etiqueta).		
P330	Enjuagarse la boca.		
P331	NO provocar el vómito.		
P332*	En caso de irritación cutánea:		
P333*	En caso de irritación o erupción cutánea:		
P334	Sumergir en agua fresca/aplicar compresas húmedas.		
P335	Sacudir las partículas que se hayan depositado en la piel.		
P336	Descongelar las partes heladas con agua tibia. No frotar la zona afectada.		
P337*	Si persiste la irritación ocular:		
P338	Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.		
P340	Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.		
P341	Si respira con dificultad, transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.		
P342*	En caso de síntomas respiratorios:		
P350	Lavar suavemente con agua y jabón abundantes.		
P351	Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos.		
P352	Lavar con agua y jabón abundantes.		
P353	Aclararse la piel con agua/ ducharse.		
P360	Aclarar inmediatamente con agua abundante las prendas y la piel contaminadas antes de quitarse la ropa.		
P361	Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas.		
P362	Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.		
P363	Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas.		

**Taula B.4.** Frases P de resposta (continuació, a l'esquerra) i d'emmagatzematge i eliminació (Font: [www.insht.es](http://www.insht.es))

		<b>Frase</b>	<b>Consejo de prudencia</b>
P302 +P350	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar suavemente con agua y jabón abundantes.	P401	Almacenar ( <i>De conformidad con la normativa local, regional, nacional o internacional (especificíquese)</i> )
P302 +P352	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.	P402	Almacenar en un lugar seco.
P303 +P361 +P353	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.	P403	Almacenar en un lugar bien ventilado. ( <i>Si el producto es volátil y puede generar una atmósfera peligrosa</i> )
P304 +P340	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.	P404	Almacenar en un recipiente cerrado.
P304 +P341	EN CASO DE INHALACIÓN: Si respira con dificultad, transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.	P405	Guardar bajo llave.
P305 +P351 +P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.	P406	Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán otros materiales compatibles</i> ) con revestimiento interior resistente.
P306 +P360	EN CASO DE CONTACTO CON LA ROPA: Aclarar inmediatamente con agua abundante las prendas y la piel contaminadas antes de quitarse la ropa.	P407	Dejar una separación entre los bloques/los palés de carga.
P307 +P311	EN CASO DE exposición: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.	P410	Proteger de la luz del sol.
P308 +P313	EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.	P411	Almacenar a temperaturas no superiores a ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán la temperatura</i> ).
P309 +P311	EN CASO DE exposición o si se encuentra mal: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.	P412	No exponer a temperaturas superiores a 50 °C/122 °F.
P332 +P313	En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.	P413	Almacenar las cantidades a granel superiores a ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán la masa</i> ) y a temperaturas no superiores a ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán la temperatura</i> )
P333 +P313	En caso de irritación o erupción cutánea: Consultar a un médico.	P420	Almacenar alejado de otros materiales.
P335 +P334	Sacudir las partículas que se hayan depositado en la piel. Sumergir en agua fresca/aplicar compresas húmedas.	P422	Almacenar el contenido en ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán el líquido o el gas inerte apropiados</i> )
P337 +P313	Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.	P402+P404	Almacenar en un lugar seco. Almacenar en un recipiente cerrado.
P342 +P311	En caso de síntomas respiratorios: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.	P403+P233	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente. ( <i>Si el producto es volátil y puede generar una atmósfera peligrosa</i> )
P370 +P380	En caso de incendio: Evacuar la zona.	P403+P235	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.
P370 +P380 +P375	En caso de incendio: Evacuar la zona. Luchar contra el incendio a distancia, dado el riesgo de explosión.	P410+P403	Proteger de la luz del sol. Almacenar en un lugar bien ventilado.
P371 +P380 +P375	En caso de incendio importante y en grandes cantidades: Evacuar la zona. Luchar contra el incendio a distancia, dado el riesgo de explosión.	P410+P412	Proteger de la luz del sol. No exponer a temperaturas superiores a 50 °C/122 °F.
* Acompañada siempre de otra frase. Ver combinaciones de frases.		P411+P235	Almacenar a temperaturas no superiores a ( <i>El fabricante o el proveedor especificarán la temperatura</i> ). Mantener en lugar fresco.
		P501	Eliminar el contenido/el recipiente en ( <i>De conformidad con la normativa local, regional, nacional o internacional (especificíquese)</i> )